

論文内容要旨 (和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 04522210

氏 名 山田英治



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 ポリフッ化ビニリデンの結晶化と強誘電性に現れるナノクレイのブレンド効果

ポリフッ化ビニリデン(以下 PVDF)は結晶化条件によって様々な結晶形態をとる。そのうち溶融結晶化した PVDF α 型フィルムを一軸延伸することで β 結晶が得られる。 α 型結晶は分子鎖のコンフォメーションが TGTG' 鎖で構成されている。 β 型結晶は all-trans 鎖で構成されている。PVDF β 結晶は強誘電性を発現する。強誘電性をもつ材料は圧電性や焦電性の機能もっており、また PVDF は高分子であることからさまざま面で応用が期待できる。近年、PVDF にナノサイズの clay をブレンドし溶融結晶化すると β 結晶になることが報告された。我々はこの知見から PVDF に clay をブレンドすることでフィルムを延伸しなくとも PVDF は強誘電性を発現するのではないかと考えた。そして我々は溶融結晶化した PVDF/Clay ナノコンポジット未延伸フィルムで強誘電性が発現することを発見した。

本論文では、我々は PVDF のナノクレイのブレンド効果よる結晶化挙動とその強誘電性について調べた。本論文は、第 1 章「序章」は本研究の背景と目的、第 2 章は「PVDF の結晶化におよぼすナノクレイのブレンド効果」、第 3 章は「PVDF の強誘電性におよぼすナノクレイのブレンド効果」、第 4 章は「総括」である。

サンプルは PVDF ペレットと有機変成したクレイ (organo-clay) 及び有機変成していないクレイ (natural-clay) のパウダーを二軸押出機を用いてそれぞれ溶融混練し、PVDF/organo-clay ナノコンポジットと PVDF/natural-clay コンポジットのペレットを作成した。そのペレットをホットプレス機にて溶融プレスし 20~30 μ m のフィルムを準備した。試料に周波数 0.05Hz の三角交流電場を印加し、強誘電的 D-E ヒステリシスの観測を行った。また、構造解析および結晶化挙動の解析を広角 X 線回折測定と DSC 測定で行った。

PVDF に対し organo-clay はナノレベルで分散しインターカレーション型になる。一方 natural-clay はナノレベルでは分散せず光学顕微鏡で観察できるレベルでクレイは凝集する。広角 X 線回折の結果から PVDF/organo-clay 98:2wt% における PVDF の結晶構造は β 型に近い構造を示した。また organo-clay を僅か 0.1wt% ブレンドしても β 型に近い構造を示した。さらに PVDF/natural-clay でも 10wt% くらい多くブレンドすると β 型に近い結晶構造を示した。この結果から有機変性の有無に関わらず PVDF 分子鎖と接するクレイの表面構造に PVDF の結晶構造が β 型になる要因があると予測できる。そこで我々は Clay 表面の格子間隔を調べた。その結果 Clay 表面の格子間隔は PVDF の β 結晶を構成する all trans 鎖のモノマー単位とほぼ一致することが確認された。また Clay 表面は、その格子はそれぞれマイナスに帯電しており、また PVDF all trans 鎖もモノマー単位に永久双極子を持っている。PVDF all trans 鎖と Clay 表面との格子

整合によるエピタキシャル結晶成長によって PVDF は β 型結晶に結晶化したものと考えられる。

DSC の結果より、一軸延伸して得た PVDF β 型結晶の融点は 173.13 °C を示した。これに対し、PVDF/clay ナノコンポジットの融点は 184.0 °C 付近を示した。この融解温度の差を考察することによって PVDF/clay ナノコンポジットにおける PVDF β 型結晶構造形成のメカニズムがさらに理解できる。一軸延伸して得た PVDF β 型結晶のフィルムは PVDF α 型結晶から成るフィルムを約 50 °C で冷延伸したものである。このようにして得られた β 型結晶には TGTG' のような欠陥が残っており、また残留応力が発生し融点が下がることが報告されている。PVDF/clay ナノコンポジットがより高い融解温度を示すこの傾向は PVDF を熔融紡糸したとき、もしくは高圧下で結晶化したとき得られる β 型結晶の融解現象に似ている。そして高圧結晶化して得られた β 型結晶には TGTG' のような欠陥は少ないと報告されている。DSC の結果とこれらの知見から Figure2 に示すように clay 表面で起こる PVDF のエピタキシャル結晶成長は結果として PVDF のせん断結晶化が clay 表面で起こっていると考えられる。

我々は熔融結晶化した PVDF/Clay ナノコンポジット未延伸フィルムで強誘電性が発現することを発見した。そしてさらに強誘電性を大きく引き出す点において、我々は広角 X 線回折と DSC 測定の結果から PVDF/organo-clay 99.9:0.1wt% に注目した。このサンプルは DSC の結果から α 型結晶と β 型結晶が混在していることがはっきりと分かる。またクレイのブレンド量は非常に少なくクレイの粒子間距離は長い。幸いなことに α 結晶の融点を β 型よりも低い。つまり約 180 °C 付近で熱処理を行うことによって α 型結晶だけ融解し β 型結晶は結晶核剤として残り β 型結晶だけをより成長させることができるものと考えた D-E ヒステリシス曲線の結果から PVDF/clay 99.9:0.1wt% annealed フィルムは未延伸にもかかわらず明確な強誘電性を示した。また Pure PVDF の一軸延伸して得られた β 型フィルムよりも大きな残留分極値を得られ、延伸せずともわずかな clay のブレンド量と熱処理によって強誘電性を改善することができた。さまざまな解析から、ナノクレイをブレンドすることによって得られた PVDF の β 型結晶は、PVDF は熔融紡糸もしくは高圧下で結晶化して得られる TGTG' のような欠陥の少ない β 型結晶に近いものと考えられ、観測された D-E ヒステリシス曲線もこの傾向を示している。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 04522210

氏名 山田英治



論文題目 Effect of Blended Nano-Clay on Crystallization and Ferroelectricity
in Poly(vinylidene fluoride)

We found that the ferroelectricity of non-stretched Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/clay nanocomposites by measuring the electric displacement D versus electric field E (D - E) hysteresis loop. The important point is that the film is non-stretched, because pure PVDF α -form crystal obtained by cooled down from a melt does not show ferroelectricity without stretching. We suggested that the crystallization mechanism of PVDF β -form in PVDF/clay nanocomposites is an induced epitaxial growth on the surface of clay platelets by the interfacial charge-dipole interaction and lattice matching. The observed ferroelectricity in the PVDF/clay nanocomposites comes from the β -form crystal on the surface of clay, since pure PVDF β -form crystal exhibits ferroelectricity. In this study, the effect of blending a nano-clay on PVDF crystallization behaviors were examined in PVDF/Organo-Clay nanocomposites and PVDF/Natural-Clay (non-modified clay) composites. In addition, we considered the suitable amount of the nano-clay for ferroelectricity in PVDF/clay nanocomposites system.

The nanocomposites were prepared by using a melt compounding method. This compounding was carried out by using the Twin Screw Extruder. All samples for measurement were produced by hot press method at 220 °C from dried pellet samples. The ferroelectricity in PVDF/clay nanocomposites was examined by measuring the D - E hysteresis loops. The composites were also characterized by X-ray diffraction and Differential scanning calorimetry measurements

As a result, the PVDF crystal structure that we obtained in the present work was similar to β -form not only in PVDF/Organo-clay nanocomposites but also in PVDF/Natural-clay composites. This result means the evidence that the crystallization mechanism of β -form PVDF in its nanocomposites is an epitaxial growth on the surface of clay platelets. In addition, the clear D - E hysteresis loop was observed for annealed film of PVDF/Organo-clay 99.9:0.1wt%, where the value of remanent polarization P_r was greater than that of pure PVDF β -form uniaxially stretched.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	山田英治
学位論文の審査結果の要旨			
<p>ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は結晶化条件によって様々な結晶形態をとる。そのうち熔融結晶化した PVDF フィルムはα型結晶を有し、そのフィルムを一軸延伸することでβ型結晶が得られる。このβ結晶が強誘電性を示す。強誘電性をもつ材料は圧電性や焦電性の機能ももっており、さまざまな面で応用が期待できる。山田君のこの学位論文は、PVDF にナノサイズの粘土鉱物(クレイ)微粒子をブレンドし、分散させたナノコンポジットに関するものである。彼の研究は、PVDF とクレイのナノコンポジットを熔融結晶化すると PVDF がβ型結晶を示すことが、近年に報告されたことに端を発している。彼は、このことから PVDF にクレイを分散させると、フィルムを延伸しなくとも PVDF は強誘電性を示すであろうと考えた。本論文では、実際に PVDF にクレイを添加した系の強誘電性を確認することを行っている。さらに、ナノクレイのブレンド効果について、PVDF の結晶化と強誘電性への影響という観点でまとめている。</p> <p>第一章「序論」では、強誘電体に関する基礎的な事項と、PVDF、ポリマー系ナノコンポジット、本研究で用いるモンモリロナイトというクレイ、についてこれまでに報告されている知見を述べている。本研究の目的は、クレイの添加が PVDF の結晶化過程と強誘電的性質に及ぼす影響を明らかにすることであると記している。</p> <p>第二章では、熔融結晶化した PVDF とクレイのナノコンポジットフィルムの D-E ヒステリシス曲線の測定を行い、強誘電性の発現を確認したことについて述べている。また、クレイの表面構造において、クレイ表面の格子間隔が PVDF のβ型結晶の格子間隔とほぼ一致することに注目し、このことと、PVDF 分子鎖がモノマー単位で永久双極子を持っており、クレイ表面もマイナスにチャージしていることから、PVDF 分子鎖がクレイ表面でβ型結晶にエピタキシャル結晶成長するモデルを提案している。表面処理の異なる数種類のクレイを添加した実験から、このモデルが妥当であることを結論づけている。この章では、クレイ表面で PVDF 分子鎖がβ型結晶に熔融状態からエピタキシャル結晶化する過程と熔融紡糸 PVDF ファイバー中に形成される Shish-Kebabs 構造の形成過程との関連性についても述べられている。</p> <p>第三章では、クレイ添加の割合と処理法に着目し、熱処理を行うことによってβ型結晶だけをより成長させ、強誘電性を大きく引き出すことを試みている。結果として、一軸延伸して得られた PVDF のβ型結晶より大きな D-E ヒステリシス曲線が観測され、強誘電性を大きく引き出すことに成功している。最後に、第4章でこの論文の総括を述べている。</p> <p>本論文の内容は、以下に示す査読付きの英文雑誌2報にて公表されており、専攻の基準を満たしている。以上をもって、学位論文の審査に合格と判定した。</p> <p>[1] "Test of Ferroelectricity in Non-stretched Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites", Eiji YAMADA, Akihiro NISHIOKA, Hideshige SUZUKI, Tomonori KODA, and Susumu IKEDA, <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 46(11), (2007)7371-7374.</p> <p>[2] "Effect of Blended montomollironite on Crystallization of Poly(vinylidene fluoride)", Eiji YAMADA, Akihiro NISHIOKA, Hideshige SUZUKI, Go MURASAWA, Ken MIYATA, Tomonori KODA, and Susumu IKEDA, <i>Polymer Journal</i>, in press.</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本論文に関連する材料物理工学の分野の基礎的な学力および素養を口頭により確認した。自らの力で工学を開拓していく能力が認められたため、合格と判定した。</p>			