

# 論文内容要旨 (和文)

2016年度入学 大学院博士後期課程

機械システム工学専攻

氏 名 山田 典靖



## 論 文 題 目

PVDF溶液の一液滴乾燥による圧電高分子フィルム作成法に関する研究

本論文は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)と有機溶剤を用いて作成したPVDF溶液をガラス基板上に滴下して作られる微小液滴の結晶化挙動について記したものである。

PVDFは強誘電性高分子材料として使われている圧電性高分子である。その分子構造は、炭素原子に水素原子とフッ素原子が交互について連なる直鎖状高分子であるが、分子鎖の並び方によっていくつかの結晶構造を示すことが知られている。最も安定した構造は $\alpha$ 型結晶であるが、無極性であり圧電性を示さない。一方、最も強い圧電性を示すものはオルトランス型の $\beta$ 型結晶であり、PVDFの強誘電性も $\beta$ 型結晶においてのみ発現する。PVDFの結晶構造のうち、ポテンシャルエネルギーが最も低く最安定な構造は $\alpha$ 型結晶であり、そのため、 $\alpha$ 型結晶を $\beta$ 型結晶に相転移させるためには種々のプロセスが必要となる。その中で代表的な、工業的に使われている手法は一軸延伸法である。この手法では溶融・結晶化フィルムを5倍に延伸することで $\beta$ 型結晶を得るが、高温プレス機と大掛かりな一軸延伸装置が必要となる。この他にもナノクレイを用いた溶媒キャスト法などがあるが、不純物の影響で圧電性が低下することが報告されている。

近年本研究グループでは、溶媒キャスト法において蒸気圧の異なる溶媒を用いることで結晶構造が制御できるということに着目し、微小液滴から生成するフィルムにおいても同様に結晶構造が制御可能なのであれば微小フィルムを積層することで任意の形状の圧電高分子フィルムを生成することが可能なのではないかと考えた。この手法は、液滴の乾燥過程における液滴内の溶質濃度の不均一から生まれる対流が結晶の配向に影響を与えることを見込んでいる。また、添加物を加えていないことによる圧電性の向上も見込める。

本研究では、蒸気圧の異なる3つの溶媒を用いてPVDF溶液を作成し、乾燥過程におけるPVDF溶液の結晶化挙動の差異を特定することを試みる。また、蒸気圧の異なる溶媒を組み合わせた混合溶媒系において乾燥時間と結晶構造の関係性を調査する。これらを通じて任意形状に描画可能なプリンタブル圧電高分子フィルム専用プリンターに最適なインク、“ピエゾインク”の条件を考える。

本論文は全体で5つの章から成る。第1章では圧電高分子やPVDFについて説明し、PVDFを用いた圧電高分子フィルムの作成法を記述する。第2章では本研究におけるフィルムの作成法と評価方法を記す。第3章と第4章では純溶媒と混合溶媒を用いた際に、生成されるフィルムの種々の特性がどのように変化するかを得られたデータからそれぞれ考察する。最後に第5章で総括を行う。

# 論文内容要旨 (英文)

2016年度入学 大学院博士後期課程

機械システム工学専攻

氏 名 山田 典靖



論 文 題 目 Crystallization Behavior of Droplet of Poly(vinylidene fluoride) Solution under Drying Process

This paper is written about crystallization behavior of a droplet of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solution under the drying process.

PVDF is a ferroelectric polymer and used in electronic devices as a piezoelectric component. It consists of carbon atoms, hydrogen atoms and fluorine atoms, and has four crystal structures depending on the order of molecular chain. Alpha-form is a most stable phase because the potential energy is lowest in the PVDF crystal structures, but it doesn't have a spontaneous polarization and is non-polar. On the other hand, beta-form shows strong piezoelectricity because the order of molecular chain is all-trans conformation. The beta-form also shows ferroelectricity. PVDF ferroelectricity is derived from the beta-form's one. Thus, it is necessary for the usage of PVDF as piezoelectric material to change the crystal structure from the alpha-form to the beta-form and several novel methods have been researched in the last half-century. Generally, uniaxial stretching of melted-recrystallized PVDF film is most useful, however, we recently found a novel method to achieve it without some mechanical deformation process such as the uniaxial stretching method. This method realizes PVDF piezoelectric film fabrication from a small droplet of PVDF solution, thus, it enables us to print a free-form piezoelectric film and make a three dimensional sensor or actuator based on the film.

In this study, we investigated the influence of several parameters in solution mixing process and drying process on PVDF crystallization behavior. To observe the degree of crystallization in the drying process, we developed a real-time Raman scattering measurement system which measures the Raman scattering intensity of PVDF solution droplet. As a result, PVDF concentration in the solution affects the degree of crystallization remarkably. Finally, we discuss the ideal condition of PVDF film fabrication.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31年2月6日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 村澤 剛 ..... 印

副査 ..... 西岡 昭博 ..... 印

副査 ..... 香田 智則 ..... 印

副査 ..... 羽鳥 晋由 ..... 印

副査 ..... 幕田 寿典 ..... 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	機械システム工学専攻		氏名	山田典靖
論文題目	PVDF 溶液の一液滴乾燥による圧電高分子フィルム作成法に関する研究			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成31年1月22日～ 平成31年2月6日	
論文公聴会	平成31年2月6日	場 所	工学部6-315教室	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成31年2月6日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文では、代表的な圧電ポリマーであるポリフッ化ビニリデン(Poly(vinylidene fluoride)、PVDF)粉末と種々の有機溶剤からなる速乾性 PVDF 溶液 (PVDF インク) の新しい作成方法を構築するとともに、自作のラマン分光システムを用いることで、基板上に滴下・乾燥させた PVDF 液滴の乾燥速度と結晶化挙動をその場計測可能とした結果を報告している。独自の計測装置を開発し、速乾性の PVDF インクの開発を可能にしたという点において、当該研究分野における高い新規性が認められる。

第1章では、本研究の背景と目的について記述している。第2章では、PVDF 粉末と種々の有機溶剤からなる溶液 (PVDF インク) の新しい作成方法を提案している。また、PVDF 液滴の滴下・乾燥中の PVDF の結晶化挙動をその場計測するために構築した自作のラマン分光システムを紹介するとともに、ラマン散乱強度測定結果に用いる自作解析ソフトウェアについても説明している。そして、自作のラマン分光システムを用いることで、種々の PVDF 液滴の乾燥下での乾燥速度や結晶化挙動をその場計測可能であることを報告している。第3章では、単一溶媒を用いた PVDF 溶液の1液滴の乾燥過程における結晶化の測定結果について記述している。第4章では、混合溶媒を用いた PVDF 溶液の1液滴の乾燥過程における結晶化の測定結果について記述している。結果として、混合溶媒を用いた PVDF 溶液中の貧溶媒の量を変えることで、単一溶媒の PVDF 溶液よりも、より速乾性の高い任意結晶構造フィルム作成可能な PVDF インクを作成することができることを示した。最後に、第5章で本研究の総括を述べている。

論文剽窃チェックツールによる論文内容のチェック結果は17%であり、なんら問題はなかった。

論文申請者の山田典靖氏は、これまでに査読付き論文1報 (英文誌) と国際会議査読付き論文1報がすでに専門誌に掲載済みであり、機械システム工学専攻の審査基準を満たしている。また、採択済みの査読付き論文1報 (英文誌) が専門誌で掲載待ちである。

以上、研究の新規性、学位論文の内容や体裁、内容公開状況等について本学の審査基準から総合的に判断した結果、学位論文として十分に認められるものであり、審査員一同は「合格」と判断した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学位論文の内容について、口頭発表50分、口頭試問40分の最終試験を主査と副査5名により実施した。口頭発表においては、本研究の背景、目的、方法、結果、考察を論理的にわかりやすく説明することができていた。また、口頭試問においては、専門的な知識に基づいて、当該専門研究者である副査の方々と同等に議論を展開することができた。

最終試験の結果、山田典靖氏は博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、審査員一同は合格と判断した。