



シーズ名

ポリビニリデンフルオライド (PVDF) の結晶構造制御

氏名・所属・役職

堀邊英夫・工学研究科・教授

<概要>

PVDF (ポリビニリデンフルオライド) の結晶構造には、主に I (β)、II (α)、III (γ) 型の3種類があり、エネルギー的にはII型が最も安定である。従来、I型PVDF (圧電性・焦電性あり) は、熔融状態で高い圧力をかけ冷却する、あるいはあらかじめII型のPVDFを製造しその後高延伸するなど容易には作製できなかった。

我々は、PVDFと相溶性の高いPMMA (ポリメチルメタクリレート) を熔融混練することにより、PVDF I型の結晶構造の作製に取り組んだ。その結果、PVDF/PMMA=70/30wt%ブレンド物を熔融後急冷し、120°Cでアニールすることで、PVDF I型の結晶構造が優位に得られることを明らかにした。

また、「溶媒キャスト法」により、PVDFと溶媒との親和性や溶媒の蒸発速度を制御することにより、3種類のPVDFの結晶構造の薄膜を作り分ける方法を確立した。

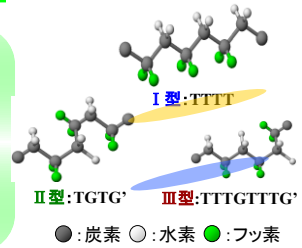
PVDFについて

PVDFの結晶構造

PVDFは3つの結晶構造を持つ<sup>1)</sup>

- I型(β型)・・・平面ジグザグ構造(TTTT)
- II型(α型)・・・ねじれ構造(TGTG')
- III型(γ型)・・・I型とII型の中間構造(TTGTTTG')

> I型は水素(δ+:○), フッ素(δ-:●)で配向分極が起きている⇒PVDF I型は圧電性、焦電性を示す



PVDFのポテンシャルエネルギー<sup>2)</sup>

結晶構造	I型(TTTT)	II型(TGTG')
分子間相互作用エネルギー	-5.25	-4.57
分子内相互作用エネルギー	-0.48	-1.46
全ポテンシャルエネルギー	-5.73	-6.03

PVDF II型はエネルギー的に安定

1) 高分子学会編, 高分子の基礎 高分子機能材料シリーズ3: 共立出版.  
2) R. Hasegawa, M. Kobayashi: Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 30 (1987).

**I型のPVDFを簡便に作製できれば、自然界に無限に存在する振動エネルギーをその場で電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスティング技術になりうる。**

<アピールポイント>

以下の2つの論文が高い評価を得ている。

1."Effect of Heat-Treatment Temperature after Polymer Melt and Blending Ratio on the Crystalline Structure of PVDF in a PVDF/PMMA Blend"

H. Horibe, Y. Hosokawa, H. Oshiro, Y. Sasaki, S. Takahashi, A. Kono, T. Danno, and T. Nishiyama, *Polymer J.* **45**(12), 1195 (2013)  
[Polymer Journalの2013年12月号のハイライト論文に選ばれた。12月の月間ダウンロードTop4に選ばれた。](#)

2."Quantification of Solvent Evaporation Rate on Time of Producing Three Type PVDF Crystalline Structures by Solvent Casting Method"

H. Horibe, Y. Sasaki, H. Oshiro, Y. Hosokawa, A. Kono, S. Takahashi, T. Nishiyama, *Polymer J.*, **46**(2), 104-110 (2014)  
[Polymer Journalの2014年2月号のハイライト論文に選ばれた。2月の月間ダウンロードTop2に選ばれた。](#)

<利用・用途・応用分野>

I型のPVDF (圧電性・焦電性あり) を簡便に作製できれば、自然界に無限に存在する振動エネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスティング技術になりうる。従来のセラミックスに比較して、ポリマーは可撓性を有するため大きな変形が可能で、発電特性の不利を克服するとともに、壊れにくく任意形状への加工が容易である。普段は廃棄されている振動エネルギーを有効活用することで、その場で発電するエネルギー技術になりうる。

<関連する知的財産権>

特願 2015-38577 「ポリフッ化ビニリデン膜の製造方法」 堀邊英夫、西山聖、佐藤絵理子他

<関連するURL>

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/polymer/>

キーワード

ポリビニリデンフルオライド (PVDF), 結晶構造, エネルギーハーベスティング技術