

# PVDFの結晶構造探究 圧電性発現の要因と物性の相関に迫る

大阪公立大学大学院 工学研究科 堀邊英夫教授

大阪公立大学大学院工学研究科の有機・高分子化学研究室の堀邊英夫教授は、フッ素系高分子「PVDF（ポリフッ化ビニリデン）」の結晶構造を解明する研究に取り組んでいる。主にⅠ型（β晶）、Ⅱ型（α晶）、Ⅲ型（γ晶）と3つの結晶構造を持つPVDFだが、Ⅰ型のみが電気特性を示す“特異な存在”だ。Ⅰ型のこの性質を活用すれば、身の回りにある自然エネルギーをその場で電気に変換する「エネルギーハーベスティング技術（環境発電）」

などへの応用も期待できる。だが、エネルギー的に不安定なⅠ型は、安定的なⅡ型やⅢ型に比べ作製が非常に難しい。簡便に安定的に作製するプロセスの構築が求められている。また、3つの結晶構造の差異によって物性が異なる原因や、Ⅰ型が生成される原理は未解明な部分が多い。「根本的にこの世界を支配している物性を明らかにしたい」。堀邊教授は20代で出合ったこのテーマに魅せられ続けてきた。 ( 尾立志保子 )

## Ⅰ型だけが電気特性を発現

PVDFは中空糸や医療用フィルムなどさまざまな用途に用いられている。他のフッ素樹脂と比べて成形加工しやすい上、軽量、高強度、耐熱性といった優れた性質を多く持つ。ここに電気特性を容易に付与することができれば、さらに用途は広がる。



堀邊英夫教授

PVDFの3つの結晶構造のうち、Ⅰ型は炭素を中心にフッ素と水素が左右にそれぞれ配列し、電気双極子が形成される構造（図1）。そのため極性結晶となり電気特性を帯びる。Ⅱ型とⅢ型はこのような電気特性を示さない。堀邊教授は「プラスチックは絶縁体であるのが一般的だが、PVDFのⅠ型の場合は、圧力を加えると

電荷が生じる『圧電性』と温度変化によって電荷が生じる『焦電性』という性質を併せ持つ特異な誘電体ポリマーとなる。オールトランス型のエネルギー的に不安定な結晶構造にその要因がある」と説明する。

ただし、Ⅰ型を得るのは容易ではない。「世の中に流通しているPVDFは、この電気特性を得るために、まず作りやすいⅡ型を作製してから高延伸をかけてⅠ型にし、さらに分極処理するといった煩雑なプロセスを経て作られている」と堀邊教授。「実用化に向けて、有用なⅠ型を簡便に、安定

PVDFは、大きく3つの結晶構造を持つ

Ⅰ型 … 平面ジグザグ構造(TTTT)

Ⅱ型 … ねじれ構造(TGTG')

Ⅲ型 … Ⅰ型とⅡ型の中間構造(TTTGTTTG')

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

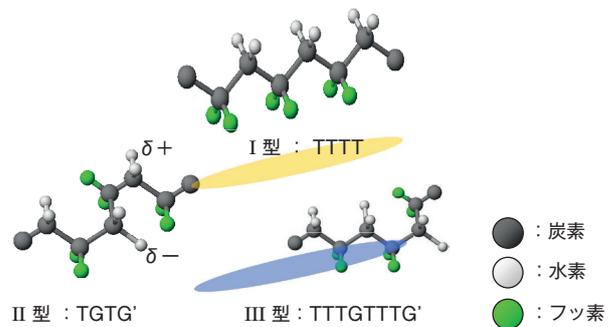


図1 PVDFの3つの結晶構造

### ◆略歴

大阪府生まれ。1985年に京都大学工学部合成化学科を卒業後、三菱電機入社。同社先端技術総合研究所主席研究員などを経て、2003年高知工業高等専門学校物質工学科助教授。金沢工業大学バイオ・化学部応用化学科教授を、大阪市立大学大学院工学研究科教授を経て現職。専門は高分子物性。関西コンパティンクものづくり研究会会長も務める。

的に作製するプロセスの構築を目指す、というのが研究の大きなテーマの1つ。その前提として、3つの結晶構造が生まれる根本の高分子物性を明らかにしたい。ただI型を作ればよいというのではなく、どんな要因でII型、III型になるのか。その原理が分かれば結晶構造を制御する手がかりが得られるのではないかと話す。

## 会社員時代の研究が原点

原点は、大学卒業後に入社した三菱電機材料化学研究所で最初に与えられた研究テーマだった。当時、紫外線で情報を消去できる半導体メモリの一種「EPROM」の研究で、従来の石英ガラスに代わる紫外線を透過しやすい樹脂の開発が求められていた。このとき候補に挙がったのがPVDFだった。PVDFは非晶状態では紫外線を多く透過する一方、結晶化しやすく白く濁ってしまい透過率が低下する課題があった。

そこで、相溶性の高いPMMA（ポリメチルメタクリレート）をブレンドし、PVDFの結晶化抑制を狙ったところ、PVDFとPMMAの質量比が7:3の割合のところで最も透明性が高くなった。さらにX線回折装置で調べると、この比率の近辺で結晶構造がI型になることも分かった。「なぜそうなるのだろう」。非常に面白い現象だと感じたが、企業の研究サイクルは早い。「とても数年でこの謎は解明できそうにないと感じた」。研究はほどなく別のテーマに移っていったが、このとき以来、頭の中に「7:3」の比率の謎が刻まれたという。

## 結晶化や蒸発の速度が影響？

PVDFの3つの結晶構造が生まれる要因として、堀邊教授は「結晶構造は結晶化速度に依存する」という仮説を立てた。I型は結晶速度が遅いとき、II型は速いときに生成され、III型はその中間だとし、「相溶しやすいほど結晶化しに

### “物性の根本の謎”へ情熱尽きず

自身を「物事を引きずらない、あっさりとした性格」という。だが、この「PVDFの結晶構造」に関しては40年近く、一度も頭から離れることはなかった。

18年間勤めた三菱電機を早期退職した後、もともと教育に関心があったこともあり、アカデミアに転じた。高知工業高等専門学校や金沢工業大学で教鞭を執り、大学教授となって現在に至るまで約20年間、学生たちと粘り強く研究を続けデータを積み重ねてきた。「ずっと不思議で、いつか解明しなくてはと当然のように考えてきた」。



「異分野の専門家と意見交換したい」と話す

それでも研究を始めて15年ほど経ったとき、しびれを切らし、“PVDF研究の大先輩”で大阪大学理学部教授だった田代孝二氏のもとを訪ねたことがある。「PDVFがI型になる原理を教えてください」。頭を下げたところ、思いもかけない言葉が返ってきた。「それが分からなくて僕もいまだに研究しています。堀邊先生、一緒に頑張りましょう」。明確な解答が聞けることを期待して行ったのに、結局分からなかった。でも、うれしかった。帰り道、「やっぱり難しいテーマだったのだなあ」と奮い立った。

自身の主な研究テーマは、PVDFの結晶構造のほかに①フィラー分散高分子の電気特性の温度応答性、②新規リソグラフィ技術の開発、③オゾンや水素ラジカルやマイクロバブルと高分子との化学反応解析（環境に優しいレジスト除去）一、と4つある。どれも民間時代に手がけた研究がもとになっている。「高分子物性」というくくりでは一貫しているものの、分野はさまざまだ。

「それぞれのテーマが私の人生のようなもの。PVDFは特に思い入れがある。この研究は何の役に立つのか、経済的な価値を生むのか、ということ以上に、学問的な関心と『なぜだろう』という強い気持ちが根っこにある。追求すればするほど容易には超えられない高い壁であることも分かった。だからこそ、心躍る挑戦ができる」。研究への情熱は尽きない。

くくなり、結晶化速度が遅くなる。最も相溶しやすい7:3の比率のときに結晶化速度が遅くなるためにI型が優位に生成されるのではないかと考えている。

PVDFとPMMAの相溶性が混合比で異なり、それが3つの結晶構造の生成に影響を与えている、ということは分かっていたが、「なぜこの比率でそうなるのか」に対する明確な答えは出ていない。この原理が分かればPMMAを使わずPVDFだけで簡単にI型を生成する方法が見つかる可能性がある。実験データや計算でも「ちょっとした仮定条件の違いで物性が逆転することもあり、なかなか仮説がきれいに証明できない。3つの結晶構造のポテンシャルエネルギーの差がわずかだからこそ、制御が難しいのかもしれない」と悩む。

また、以前の研究で溶媒キャスト法を用いて、溶媒を変えることで3つの結晶構造を作り分ける方法が知られていた。堀邊教授は、溶媒が異なることによる影響を排除してPVDFを評価する必要があるとして、1種類の溶媒から3つの結晶構造を生成する方法を考案。溶媒キャスト後の乾燥温度を変えて「蒸発速度」を制御することで、1つの溶媒から3つの結晶構造を生成することに成功した。そのメカニズムの解明はこれからで、「用いた溶媒の種類やその極

性の影響、なぜ溶媒の蒸発速度が結晶構造に関係するのかなど検証がまだまだ必要」とする。

## 応用支える基礎研究を

「エネルギーハーベスティング」という新しいエネルギー分野がある。光や熱といった自然エネルギーや、道路や床を歩く人の振動、体温、心拍といったこれまで利用できなかった微弱なエネルギーを、電源のない場所でもその場で電力に変換して活用する技術だ。堀邊教授は、電気特性を持つPVDFの応用分野の1つとして見据えている。

「PVDFの結晶構造の研究はやや地味なテーマで取り組む人は多くない。こうした分野への応用例が増えてきたら、基礎研究も発展するはず。実用化を支える土台の解明に向けてまだまだ頑張りたい」と力を込める。

ポリスチレンやポリプロピレンなどビニルポリマー系も、PVDFと同様に複数の結晶構造を持つことが分かっている。それらに共通する普遍的な化学構造があるのではないかと堀邊教授は推測しており「そうした研究に取り組む異分野の専門家が集まって率直に意見交換できる場がほしい。新しいアイデアやヒントが生まれるきっかけになるかもしれない」と希望している。