

利用課題番号 : F-13-TT-0032
利用形態 : 機器利用
利用課題名 (日本語) : ポリフッ化ビニリデンの結晶化挙動
Program Title (English) : Crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)
利用者名 (日本語) : 西山聖¹⁾, 堀邊英夫²⁾
Username (English) : T.Nishiyama¹⁾, H.Horibe²⁾
所属名 (日本語) : 1) 金沢工業大学 ものづくり研究所
2) 大阪市立大学工学研究科 化学生物系専攻
Affiliation (English) : 1) Research Laboratory for Integrated Technological Systems ,Kanazawa Institute of Technology, 2) Graduate School of Engineering Applied Chemistry and Bioengineering, Osaka City University

1. 概要 (Summary) :

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) はそのコンフォメーションと分子パッキングにより異なる結晶構造を示す。溶媒キャスト法においては、溶媒種や乾燥時間などの様々な条件がPVDFの結晶構造に影響を及ぼす。我々はこれまでに溶媒の蒸発速度を制御することで、PVDFの結晶変態を蒸発速度の観点から定量的に解析し、その関連性について報告した¹⁾。溶媒蒸発過程におけるPVDFの結晶化挙動をより詳細に調査するには、X線回折や赤外スペクトルなどを用いた結晶構造変化の時分割測定が有力な手法のひとつであると考えられる。そこで「ナノテクノロジープラットフォーム」事業を利用し、豊田工業大学 田代孝二教授の指導のもと、時分割測定が可能なX線回折装置、赤外分光光度計などを豊田工業大学において使用し、溶媒キャスト法によるPVDF結晶化挙動の解析を行った。

2. 実験 (Experimental) :

使用機器 : FT-IR (DIGILAB, FTS7000 SERIES)

ポリマーはPVDF (クレハ (株)、KF polymer #1100) を用いた。溶媒はヘキサメチルホスホルアミド (HMPA)、ジメチルアセトアミド (DMA)、アセトンを用いて2~20 wt%溶液になるように調整した。赤外分光光度計はDIGILAB, FTS7000 SERIESを用い、高感度反射法 (RAS) により時分割測定を行った。RAS測定用のステージを設置し、スライダックにより40~150 °Cの範囲で加熱した。Alを蒸着したガラス板に調整したポリマー溶液を塗布し、2~4000 cm⁻¹, 積算回数32回、10秒間隔で溶媒が完全に蒸発するまでFT-IRスペクトルを測定した。PVDF 20wt%のDMA溶液の試料のみ、X線回折装置にラマン分光計を設置

し、50 °Cで時分割測定を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion) :

RAS法によるFT-IR測定の結果、DMAを用いたPVDF 2 wt%の試料は60 °Cで加熱蒸発後にIII型の結晶構造となった。溶媒蒸発過程において測定開始直後からDMAに由来する2940 cm⁻¹のCH₃、1680 cm⁻¹のC=Oの吸収が減少していき、300秒後からPVDF III型に由来する吸収がみられた。500秒後のスペクトルにはDMAに由来する吸収はほぼみられず、484 cm⁻¹, 510 cm⁻¹, 1237 cm⁻¹にPVDF III型に由来する吸収がみとめられた。同様にHMPAを用いたPVDF 2 wt%の試料についても60 °Cでの加熱蒸発過程におけるFT-IRの時分割測定を行い、HMPAを用いたPVDFはI型とIII型の吸収がみとめられた。さらに加熱温度を上げていくと、DMA, HMPAを用いた試料はともに結晶構造が変化し、その過程を測定することができた。XRDとラマンスペクトルの同時時分割測定の結果、DMA溶液を用いたPVDF 20 wt%の試料は溶媒が蒸発していく過程でPVDF III型由来の回折ピークが突然あらわれた。溶媒蒸発過程において、PVDFの濃度変化と結晶形成に相関があると考えられる。

XRDやRAS法によるFT-IRの時分割測定を行うことで、溶媒キャスト法における溶媒蒸発過程でのPVDF結晶構造変化を定量的に分析できる可能性が示唆された。

4. その他・特記事項 (Others) :

Ref. 1) H. Horibe et al., "Quantification of the solvent evaporation rate during the production of three PVDF crystalline structure type by solvent casting", *Polym. J.*, in press

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

なし

6. 関連特許 (Patent) :

なし