

	[3]
氏名	吉田 光伸 <small>よしだ みつのぶ</small>
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	理工博第 38 号
学位授与の日付	平成 28 年 9 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	固相延伸法によるポリ乳酸フィルムの圧電性能向上およびその応用に関する研究
論文審査委員	主査教授 田 實 佳 郎 副査教授 前 田 裕 副査教授 山 本 秀 樹

論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章では本論文で取り扱うポリ乳酸を用いた圧電材料が必要とされる社会的背景からセンサーが社会において重要な役割を果たすことを述べた。特に力歪等の力学的センサーにおいては小型化、薄型化、低消費電力化に加えフレキシブル化、ベンダブル化、ストレッチャブル化などの機能が求められており、本論文で扱うポリ乳酸は際立って高い透明性や高い g 定数、非焦電性という特徴を併せ持つ圧電材料でありフレキシブルなフィルムにも成形できることから従来型の圧電材料である無機系圧電セラミックスやポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の圧電材料では適用できなかった様々な用途へ応用が期待されることを述べた。

また圧電材料、有機圧電高分子、ポリ乳酸の結晶構造と圧電性に関する議論をする上で基礎的な技術事項について述べた。

第 2 章では固相延伸(Solid-State Extrusion (SSE))を選択するに至る経緯と SSE プロセス条件の最適化による圧電性能向上について述べた。従来技術のポリ乳酸の一軸延伸プロセスおよびその一軸延伸プロセスによって形成される高次構造と圧電性発現のメカニズムについて整理し、圧電性能向上のキーファクターは結晶化度の向上と結晶への外力の伝達効率の向上が重要であることを述べた。そこで熔融後に徐冷した比較的大きいスケールの球晶 (=ラメラ晶) からなるポリ乳酸のフィルムを圧縮応力を印加しながら Machine Direction(MD) 方向に延伸配向すれば結晶化度の向上と非晶の剛直化による力の伝達効率向上が図れると考えそれを実現できる延伸プロセスとして SSE を選定した。延伸倍率一定で圧電定数の延伸温度依存性を評価し延伸温度を最適化した。延伸温度 160°C 延伸倍率 8 倍のとき圧電定数 d_{14} は最大で 18.9pC/N、 g 定数は 395 mVm/N となり従来の一軸延伸プロセスに比べて 1.6 倍もの大きな圧電 d 定数、並びに g 定数を実現し SSE が圧電性能向上に極めて大きな効果があることを明らかにした。しかし 18.9pC/N を実現した SSE プロセスにおいて延伸前の予熱時間が十分でなかったことが DSC による熱解析の結果明らかになり延伸前の予熱時間の最適化を行った。予熱時間の最適化によって定まった予熱時間

15 分での延伸倍率の最適化を行った。その結果、圧電定数は延伸倍率 10 倍で最大 27.5pC/N に向上することがわかった。予熱していないものに比べ約 1.3 倍の圧電性能の向上を達成した。センサー材料としての指標となる g 定数の最大値は 565mVm/N となり PVDF の 217 mVm/N の 2.6 倍にもなり、センサー用圧電材料として極めて高いポテンシャルを有していることが明らかになった。

第 3 章では圧電性能向上の要因を明らかにするため、SSE により各種延伸倍率で作製したフィルムについて WAXD による結晶構造解析および SAXS による高次構造解析さらに DSC による熱物性解析、POM によるモルフォロジー観察を行った。WAXD の解析より SSE フィルムでは一軸延伸フィルムには存在しない β 晶が特異的に存在しており β 晶は SSE 倍率の増大とともに増大する傾向を示した。SAXS による非晶と結晶の長周期構造を含む高次構造の解析の結果、SAXS の CCD 画像の輝度ピークデータより SSE 倍フィルムには低延伸倍率では存在していた、MD 方向に垂直な Traverse Direction(TD) 方向の長周期構造が延伸倍率の増大とともに消失することがわかった。WAXD の結果も鑑み圧縮応力下での延伸により TD 方向のラメラ間に存在する非晶の一部が β 晶に転化し結晶と同程度の密度に変化したためと考えた。SSE フィルムの DSC 測定の結果、WAXD で明らかになった α 晶と β 晶の 2 つの結晶系の存在を支持する融解曲線が得られた。偏光顕微鏡 (POM) による解析の結果、繊維状の太い組織構造の存在が明らかになった。さらに SSE による圧電性能向上の要因として β 晶の役割を明らかにすることが重要と考え α 晶と β 晶の圧電定数の大小について考察した。まずポリ乳酸のずりの圧電性発現の機構について直感的な考察を可能とするシンプルな幾何学的な螺旋モデルを提案した。本幾何学モデルをベースに考察した結果、 β 晶は α 晶に比べて圧電性が低くなると結論した。この結果より SSE によって生成される β 晶そのものの圧電性能が SSE の高い圧電性能の直接的な要因ではないと結論した。以上の解析結果を整理し SSE プロセスの圧電性能向上を矛盾なく説明する高次構造モデルを提案した。SSE プロセスでは球晶を多く含むポリ乳酸のフィルムを TD 方向に圧縮しながら MD 方向に延伸することで球晶が崩れ、球晶を構成するラメラ晶が MD 方向に数珠つなぎになっている構造が形成される。延伸倍率の増大とともに TD 方向のラメラ間の非晶が β 晶に転化することで非晶領域が剛直化し外力としてのずり応力を内部の結晶に力を伝達しやすい構造となった結果圧電性能が向上したと結論した。

第 4 章では SSE によって得られる幅 3 mm のフィルムを用いた曲げとねじりを独立に検出するセンサー構造を提案した。斜め 45° 方向に SSE フィルムを配置、貼付することにより押圧に対して線形に応答するセンサーとして機能することを確認した。SSE フィルムを用いた曲げセンサーは高い出力感度を有しており従来プロセス法の一軸延伸フィルムに比べて約 3 倍の出力感度を有することがわかった。高い出力感度を維持できている理由として SSE フィルムの高い圧電性能が寄与していることが考えられる。さらに力を支持する矩形板の長手方向にフィルムの MD 方向を平行にしたフィルムをねじりを検出するセンサーとして評価した。SSE フィルムを用いた曲げセンサーは高い出力感度を有しておりまた曲げねじり変形を交互に手で印加した際にそれぞれの信号を互いに干渉することなく独立に検出できることがわかった。

最後に第 5 章にて本論文の総括を行った。

論文審査結果の要旨

本研究の目的として、環境対応材料である L 型ポリ乳酸 (PLLA) 有機圧電フィルムを用い、高機能な高分子センサの実現をめざし、そのための新規な材製造プロセスを提案し、その特性を評価して、その評価結果に基づき工業的生産へ結びつけることを目指している。以下に、各章における得られた研究内容をまとめる。

第 1 章では、新しいヒューマンマシンインターフェイス (HMI) のモバイル機器における重要性について示した。また有機圧電フィルムは新しい HMI デバイスの創出において可能性のある素材であり、特に PLLA は環境対応高分子としての特徴に加えて優れた多数の特徴を有している事を示した。

第 2 章では、固相延伸プロセスを選択するに至った経緯およびプロセスの概要と、圧電定数向上のためのプロセス条件の検討内容について述べている。実際 PLLA の圧電性能向上のため、TD 方向に圧縮応力を印加しながら MD 方向に延伸のできる固相延伸プロセスに着目し、PLA の延伸プロセスに適用し、プロセス条件を最適化することにより、延伸温度 160°C 延伸倍率 10 倍で最大 27.5pC/N を達成している。この値は、従来プロセスである一軸延伸法の圧電定数 5~10pC/N に比べて、3 倍~5 倍もの大幅な性能向上を達成したことになる。そこで具体的には固体延伸プロセス条件として、予熱時間、延伸温度、延伸倍率などを最適化することにより、圧電定数の最大化を図り、従来の一軸延伸法の 10pC/N 程度の圧電定数 d_{14} に対して、最大 28pC/N 程度と、従来法の約 3 倍程度の圧電定数を達成できることを明らかにしている。また有機圧電材料として高い圧電性能を有する PVDF と g 定数で比較すると、固相延伸した PLA の g 定数の最大値は、565mVmN⁻¹ となった。この値は、PVDF の 217 mVmN⁻¹ の 2.6 倍にもなり、センサー材料として高いポテンシャルを有していることが明らかにした。

第 3 章では、固相延伸プロセスが高い圧電定数を実現するメカニズムを明らかにするため示差走査熱量測定装置 (DSC) による熱分析、結晶構造や高次構造を明らかにするため広角 X 線回折 (WAXD) や X 線小角散乱 (SAXS) を用い、解析を行っている。そして、それらの解析結果から導かれる高次構造モデルについて提案する。結論としては、固相延伸フィルムでは、通常の一軸延伸プロセスでは生成されない、 β 結晶が特異的に生成しており、 β 晶が外力から結晶への力の伝達効率向上に寄与している可能性について明らかにしている。

第 4 章では圧電性 PLLA フィルムのセンサ応用に関する検討として、圧電性 PLLA フィルムの特徴を列挙し、それぞれ特徴に関して詳細な検討を行った。特に製法上幅広いフィルムが得ることが難しい固相延伸プロセスで得られる細幅のフィルムを用いて、矩形板への配置方法を工夫することで、曲げとねじりを独立に検出するセンサーとして機能することを確認している。具体的には固相延伸法によって得られる細幅 (3mm 程度) のリボン状のフィルムシートを用いて、平板に加えた曲げ変形とねじり変形を独立に検出する曲げねじりリモコンへの応用の可能性について検討した内容について示している。

第 5 章

本研究のまとめを記載している。本技術で製品の展開をはかり、平行して生産技術の開発を進め、最終目標の次世代モバイル対応センサ用の圧電フィルム具現化プロセスの完成を

目指す結論とした。

以上の特筆べき得られた結果をまとめると、固相延伸プロセスを独自に確立し、得られたフィルムを用いた曲げセンサーは、高い出力感度を実現した。更に、曲げとねじり変形を交互にセンサーに加えた際にそれぞれの信号を互いに干渉することなく独立に検出できるという高機能な高分子センサの要件を実現し、実用化への道を開いたことである。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。