京都工芸繊維大学

氏　　名	やの　りょういち 矢野　遼一
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博　１１８２　号
学位授与の日付	令和 7 年 3 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Study of Structure and Phase Transition Behavior of Vinylene Fluoride Homopolymer and Copolymers （フッ化ビニレンのホモポリマーならびに共重合体の構造と相転移挙動に関する研究）
審査委員	(主査)教授　佐々木　園 教授　谷口　育雄 准教授　丸林　弘典

論文内容の要旨

ポリテトラフルオロエチレン[-(CF_2-CF_2-)$_n$-, PTFE]やポリフッ化ビニリデン[-(CH_2-CF_2-)$_n$-, PVDF]など、様々のフッ素系高分子が開発・実用化されてきた。しかしながら、TFE モノマーの CF_2 基を CHF に置き換えたポリフッ化ビニレン[-(CHF-CHF)$_n$-, PVLF]については、1965 年に初めて文献に登場して以来、今日に至るまで、明白な直接的証拠がないままに非晶性高分子であるとの情報が信じ込まれてきたため、工業的に全く魅力のないフッ素系高分子であるとみなされ、その特徴や物性についてはほとんど不明のまま置き去りにされてきた。本研究では、その検証を行うとともに PVLF の基本的構造物性を明らかにするとともに、フッ化ビニリデン・フッ化ビニレン(VDF/VLF)共重合体の機能性についても検討を行うことを目的とした。本論文は、五つの章で構成される。

第一章の序論では、研究の背景、意義、目的について述べた。

第二章は、PVLF ホモポリマーのキャラクタリゼーションを、熱分析、広角・小角 X 線散乱測定、赤外分光測定などに基づいて実施した。まず ^{19}F-NMR スペクトルに基づく立体規則性解析を行い、ほぼ完全なアタクチックポリマーであることを明らかにした。メルトー氷冷あるいは溶液からのキャストで得た未熱処理フィルムはほぼ非晶性であるが、ガラス転移温度以上での熱処理で極めて明確な結晶性X線回折ピークを示すことが判った。PVLF は完全非晶性高分子であるとの半世紀にわたる誤解に終止符を打つとともに、その原因を解明することができた。

第三章では、PVLF の結晶構造とその相転移挙動について検討した。一軸配向試料の広角X線回折データの定量解析し、分子鎖中に統計的に存在するシンジオタクティック連鎖部分が優先的に結晶域を形成すること、分子鎖はトランスジグザグ構造から僅かに短縮し全体として不規則なコンフォーメーションをとること、それらの分子鎖が斜方晶型単位格子に乱れて充填されていることを明らかにした。また、この試料の昇降温過程におけるX線回折および赤外吸収スペクトルの温度依存性を測定し、可逆的な熱力学的 2 次結晶相転移を約 100℃で引き起こすことを解明した。さらに、この特徴的な構造変化が、熱的に励起された分子鎖中における骨格 CC 結合周りのねじれ運動ならびに分子鎖全体としての並進および回転運動に密接に関わっていることを、分子

動力学計算により明らかにした。

第四章は、種々のモノマー組成比を有する一連の VDF-VLF 共重合体について、その結晶構造ならびに結晶相転移挙動を検討したものである。広角 X 線回折ならびに赤外吸収スペクトルの温度依存性測定の結果、相転移温度および転移時の構造変化は、VDF 組成 50 モル%を境に大きく変化することが判った。VDF 組成 0~50 モル%の共重合体試料の場合、本質的には PVLF ホモポリマーと類似した転移挙動を呈した。VDF 組成 50~90 モル%の共重合体は、メルトからの冷却結晶化に際して、PVDF 結晶変態 I 型と本質的に同じ低温相に結晶化することが見いだされた。低温相においては、平面ジグザグ型分子鎖を平行に充填した極性構造をとる。この低温相を加熱すると、分子鎖形態ならびに分子鎖充填構造が大きく乱れた高温相に、ある特定温度で転移することが判った。この低温相―高温相間の転移温度は、VDF 組成が高くなるにつれて上昇し、次第に融点に近づいていった。これらの試料について誘電率の温度変化を測定したところ、相転移温度付近で誘電率が著しく増大し、いわゆるキュリー・ワイス則に従うこと、従って、この相転移が強誘電相転移であることが判明した。この種の強誘電相転移はフッ化ビニリデン・トリフルオロエチレン（VDF-TrFE）共重合体について既に知られていたが、全般に相転移温度が比較的低く、80 モル%以上の VDF 組成の試料は低温相の構造をとり得ない、などの問題点が指摘されてきている。それに比べ、本研究で開発した VDF-VLF 共重合体の場合、相転移温度が VDF-TrFE 共重合体よりも全般的に高く、しかも 90 モル%と高い VDF 組成試料においても低温相として結晶化すること、などが判った。これらの特徴は、強誘電性高分子材料としての実用展開の上でも有利になり得るポイントである。また VDF-VLF 共重合体および VDF-TrFE 共重合体の一連の試料について観察した様々の相転移挙動を詳細に比較することで、この強誘電相転移に影響する重要な構造因子を具体的に抽出するとともに、転移における構造変化の具体的なイメージを描き出すことができた。

第五章では、各章の研究成果を総括するとともに、今後の展望を述べた。

論文審査の結果の要旨

多くのフッ素系高分子物質の中で、ポリフッ化ビニレン（PVLF）は、この半世紀の長きにわたって「非晶性高分子」と信じ込まれ、それが故に、ほとんど基本情報の蓄積のない、いわば忘れ去られた高分子物質として放置されてきた。申請者は、数少ない従来の研究報告とは異なる懸濁重合法により短時間で高収率の PVLF を得ることに成功するとともに、PVLF の基本特性を詳細に調べた。その結果、他のフッ素系高分子と同様に結晶性フッ素高分子であることを明らかにし、長年の誤解を解消させただけにとどまらず、結晶格子中での分子鎖形態、分子鎖充填構造、その熱誘起相転移挙動について詳細を明らかにした。

更に本研究では、PVLF ホモポリマーそのものに加え、フッ化ビニレン（VLF）モノマーを用いた新規高機能性高分子の展開をも目指した。数多くの候補の中でフッ化ビニリデン（$CF_2{=}CH_2$, VDF）と VLF との共重合体を新たに合成し、様々の特性を明らかにすることに成功している。具体的には、広角・小角 X 線散乱や赤外吸収スペクトルの温度依存性測定、熱解析、誘電率測定などの手法を駆使し、この VDF-VLF 共重合体が、強誘電結晶相転移を呈することを見出した。X 線回折デ

ータに基づく結晶構造解析により、この相転移が、平面ジグザグ分子鎖が平行充填された極性低温相と分子鎖コンフォーメーションの乱れた無極性高温相との間の構造転移であることを明らかにした。同様の構造変化を示す高分子物質として、VDFートリフルオロエチレン[CF_2=CFH, TrFE]共重合体が既に知られており、溶融冷却で得られる低温相フィルムは圧電センサーなどに応用されている。しかしながら、実用化可能な VDF 組成比が 80 モル%以下と限られてきた。本研究で対象とした VDF-VLF 共重合体の場合、VDF-TrFE 共重合体試料に比べ、90 モル%と相当に高い VDF 組成の試料までが低温相への溶融冷却結晶化を容易に起こすこと、また相転移温度が全般に高いこと、従って極性低温相としての応用温度範囲を従来よりも広げ得ること、が明らかにされた。また申請者は、このような特徴を呈する上に不可欠な種々の構造因子の抽出にも成功している。このように申請者は、自ら新規開発した VDF-VLF 共重合体が、基礎科学ならびに産業利用の両観点から更なる展開が期待されるフッ素系高分子材料であることをも見出した。

以上のように、本研究では、これまで長年にわたって見過ごされてきた PVLF ホモポリマーおよびその新たな共重合体について、高効率合成法の開発、結晶構造解析、相転移挙動解明、そして構造物性相関解明に成功している。VLF モノマーを出発点とする新規フッ素系高分子についての学問体系を初めて確立させた点で、本研究は高く評価される。

本論文の基礎となる学術論文は以下の通り、申請者を筆頭著者とする公開済みの論文2報である。また、参考論文として投稿準備中の論文1報がある。基礎論文は、いずれもレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、二重投稿等の研究者倫理に反するような背徳行為のないことを確認した。

(1) "Characteristic Features of Crystalline Poly (1, 2-difluoroethylene): Revisiting the Old-but-Totally-Unknown Fluorine Polymer", Ryouichi Yano, Kohji Tashiro, Hiroyasu Masunaga, Daisuke Ota, Shimpei Watanabe, Yasuo Seto, Sono Sasaki, ***Macromolecules*****,** 2024, **57**(7), 3271–3281. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c02610 (March 2024)

(2) "Crystal Structure and Phase Transition Behavior of Poly(1,2-difluoroethylene)", Ryouichi Yano, Kohji Tashiro, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki**,** ***Macromolecules*****,** 2024, 57(17), 8498–8506. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00876 (August 2024)

参考論文

"Crystal Structure and Phase Transition Behavior of a Series of Vinylidene Fluoride-Vinylene Fluoride Copolymer", Ryouichi Yano, Kohji Tashiro, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki**,** ***to be submitted.***