

(東大院・工) ○椋本健太郎, 江草大佑, (東大院・工, 物材機構) 阿部英司,  
(農工大院・工) 大熊晃司, 斎藤拓

### 【緒言】

硬質層と軟質層が積層したミルフィーユ構造は、多様な材料において機械特性を飛躍的に向上させる可能性がある。一般に結晶性の高分子材料中には、硬質の平板状結晶と軟質の非晶とが交互に積層したラメラスタックが存在することが知られている。熔融状態から成形したままの材料においては、ラメラスタックの巨視的な配向性が存在しない球晶状態が形成され、延性には富むものの高強度は示さない。

しかしポリフッ化ビニリデン(PVDF)等では、成形後に熱延伸を施すことによりラメラスタックの積層方向が延伸軸と平行に配向し[1]、配向後の材料では破断強度の向上[2]並びに顕著な加工硬化が認められた。これはラメラスタック組織の制御が材料特性向上につながることを示唆するものであるが、その機構に関する詳細な検討はなされていない。

本研究では材料組織調査によって、ラメラスタックの配向により特徴づけられる熱延伸 PVDF の強度上昇および加工硬化のメカニズムを解明することを目的とした。

### 【実験方法】

熱プレスにより得たシート状 PVDF について 2 種類の加工処理を施し、試料とした。(熱延伸材: 373 K・延伸速度 5 mm/min で延伸倍率 400%まで延伸、未処理材: 熱延伸なし) 引張試験により機械的特性を評価し、X 線回折測定および SEM 観察により材料組織を調査した。

### 【結果】

Fig. 1 に未処理材および熱延伸材の X 線回折プロファイルを示す。全積分強度に対する結晶性ピーク積分強度分率として定義した結晶化度は未処理材で 33.2%、熱延伸材で 36.4%となり、熱延伸中に結晶化度の著しい増大が生じていないことが分かる。このため、熱延伸 PVDF の強度向上は高分子鎖の伸び切り結晶化とは異なる機構を検討する必要があると考えられる。

Fig. 2 に未処理材および熱延伸材の圧延面より取得した SEM 像を示す。(a)未処理材では、ラメラスタックに対する高次構造であるフィブリルに該当する筋状のコントラストが放射状に伸びており、球晶の存在が確認された。(b)熱延伸材では延伸方向と平行に伸びたフィブリルが認められ、熱延伸過程でフィブリルが細分化されながら延伸方向と平行に配向する可能性が示唆された。更に、熱延伸材では延伸方向と垂直な筋状コントラストが均一に分散している様子も見て取れる。熱延伸過程における構造変化の詳細及び機械特性との関係については当日報告する。

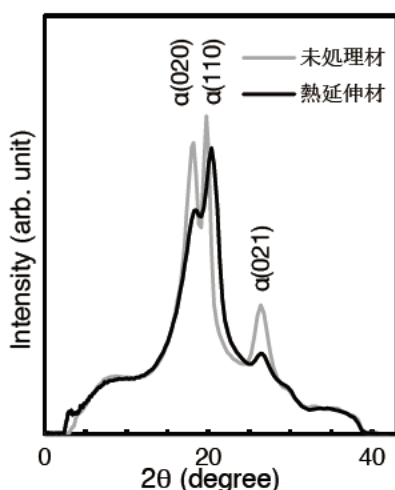


Fig. 1 未処理材, 熱延伸材の X 線回折プロファイル

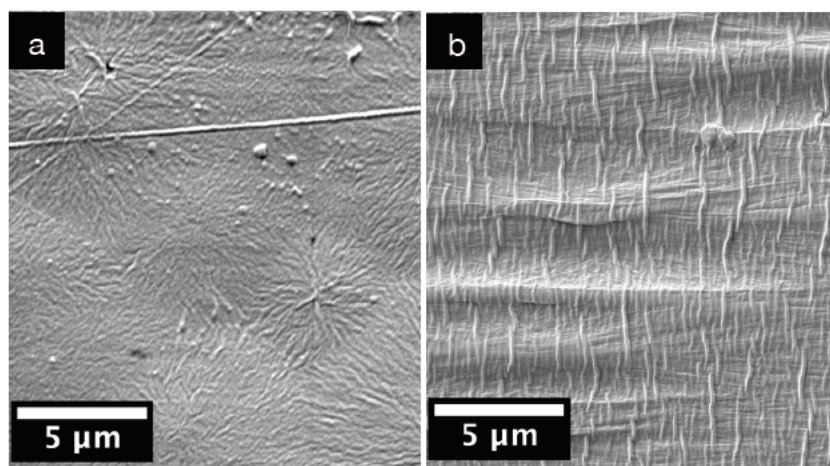


Fig. 2 PVDF SEM 表面電子像 : (a) 未処理材, (b) 熱延伸材  
熱延伸材の延伸方向は図中水平方向に対応

[1] H. Guo et al., Cryst. Eng. Comm., 15, 1597 1606 (2013).

[2] I. Dmitriev, Polym. Sci. Ser. A, 48, 272 277 (2006).