

フッ素系高分子を利用した水中衝撃波測定用圧力センサーの開発(第2報)

—フッ素系高分子の分子構造と圧力センサー性能の関係—

村田健司*, 高橋勝彦*, 加藤幸夫*, 村井幸一**

フッ素系高分子の組成, 物性, 形状等の特性と水中衝撃波測定用圧力センサーとしての性能との関係を解明するため, ポリフッ化ビニリデンと2種類の仕込みモル比がことなるフッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体を感圧部分に用いた圧力センサーを開発し, 耐衝撃性及び水中衝撃波測定用圧力センサーとしての性能について検討を行った。

耐衝撃性試験の結果, 厚さ50 μ mの高分子シートが今回の試験に用いたフッ素系高分子の種類によらず最も耐衝撃性が優れていることが示された。

X線回折分析の結果, フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体の1種が最も結晶性が優れていることが示された。さらに, 結晶性が優れたフッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体が水中衝撃波測定用圧力センサーとして最も優れた性能を有することが示された。

1. 緒言

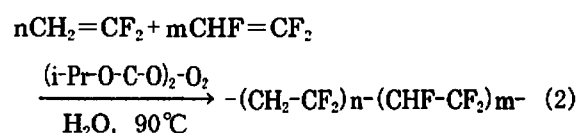
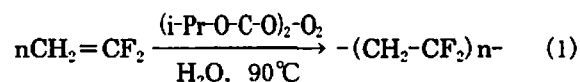
我々は第1報¹⁾において, 圧電性を有するフッ素系高分子であるポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride, 以下PVDFと略記する)とフッ化ビニリデン(vinylidene fluoride, 以下VDFと略記する)とトリフルオロエチレン(trifluoroethylene, 以下TFEと略記する)の共重合体(vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer, 以下VDF-TFEと略記する)は, トルマリンと同様に水中衝撃波測定用圧力センサーへの応用が可能であり, 特にVDF-TFEを利用した圧力センサーは最大衝撃圧(Pmax)が100MPaを超える圧力領域においても, 圧力センサーとして優れた性能を有することを示した。

本報告では, 耐衝撃性と圧電性が同時に発揮されるフッ素系高分子の組成及び物性が圧力センサーの性能に与える影響を明らかにするために, PVDF及び仕込みモル比を変えた2種類の共重合体VDF-TFE(a)及

びVDF-TFE(b)の3種類のフッ素系高分子を供試体として検討を行った。フッ素系高分子の組成及び延伸後の厚さ及び寸法形状等の物性の違いと, 耐衝撃性及び圧力センサーの水中衝撃波測定性能の関係について報告する。

2. 圧電性フッ素系高分子

PVDFは式(1)に従い合成し, VDF-TFE(a)及びVDF-TFE(b)は式(2)に従い合成した。



VDF-TFE(a)及びVDF-TFE(b)の2種類の共重合体は, 仕込みモル比を変化させ共重合体組成を変化させた。

重合反応は, ガスシールとモーターの付いた攪拌翼およびビニリデンフルオライドモノマー(1,1-Difluoroethylene, シグマアルドリッチジャパン製, 純度>99%)とトリフルオロエチレンモノマー(Trifluoroethylene, ヒドラス化学製, 純度=97%)の導入管を取り付けたオートクレーブ内で, ジイソプロ

2000年3月24日受付

2001年7月9日受理

*日本油脂(株)愛知事業所武豊工場 研究開発部
〒470-2398 愛知県知多郡武豊町字北小松谷61番地の1
TEL 0569-72-0921
FAX 0569-73-7376

E-mail kenji_murata@nof.co.jp

**秋田大学 工学資源学部 鉱業博物館
〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1番1号
TEL 0188-89-2468
FAX 0188-89-2465

ビルペルオキシジカーボナート(日本油脂(株)製、純度50%)をラジカル重合開始剤として強く攪拌しながら90℃まで加温し、懸濁重合³⁾することで得られた。重合反応終了後の反応容器内圧は0.2MPaであった。反応終了後は反応容器全体を常温まで冷却し、反応容器内の圧力を大気圧まで減圧し、重合物を分離し粗生成物を得た。

粗生成物は、洗浄液が中性となるまで蒸留水で繰り返し洗浄した。洗浄終了後濾過し、デシケーター中で室温乾燥し、目的の生成物を得た。3種類のフッ素系高分子は、いずれも白色の粒塊状であった。

3種類の高分子とも、原料モノマー重量に対する生成物の重量収率は、全て85%以上であり、仕込みモル比を反映した共重合体得られているものと考えられる。原料モノマーのモル数に対する過酸化ラジカル重合開始剤の有効ラジカル発生量は、約0.1%であるので、ポリマーの平均重合度は、800~1200程度と推定される。

合成されたPVDF、VDF-TFE(a)及びVDF-TFE(b)の物性をTable 1に示す。3種類のフッ素系高分子を乾燥した後、ホットプレスにて加温しながら圧縮し、厚さ0.2mmのシートを作成した。次に延伸装置にセットするため、幅80mm、長さ20mmの原料シートに切断した。

原料シートは、マイクロメーターで厚さを確認しながら1方向に10、30、50、80、130 μ mの厚さになるまで延伸処理を行い、厚さが均一な部分を選び切断した後、幅60mm程度に切りつめ、延伸済みシートとした。

延伸済みシートは、その両面にアルミニウムを真空蒸着し、電極とした。電極形成を終了した延伸済みシートは、所定の電位勾配(1MV \cdot m⁻¹)になるよう両面アルミ電極に直流電圧を印可した状態で恒温槽(100℃)中で24時間加熱した。加熱終了後、室温まで放冷したのち電圧の印可を解除し、分極処理³⁾を行った。

分極処理後のシートは、1辺が3、5、8mm角の3種類の正方形及び直径が3、5、8mmの3種類の円盤に切り出し、耐衝撃性試験に供するとともに、10mm角の正方形に切り出し、機器分析用の試料とした。

3. フッ素系高分子の分析

フッ素系高分子の分析は、後述する耐衝撃性試験結果に基づき、最も優れた耐衝撃性能を有する延伸厚さが50 μ mの高分子シートについて分析を実施した。

一般に、有機フッ素系高分子は耐薬品性に優れた高分子であり、3種類の高分子ともその特性を有している。このため、分析用の溶媒に対する溶解性が低く、分子量測定や汎用理化学分析(¹H, ¹⁹F, ¹³C-NMR)が非常に困難であった。

融点は、融点測定器の加熱可能範囲である200℃までの範囲では認められなかった。

熱天秤(TG)及び示差熱分析(DSC)においては、300℃以上の領域に於いて、ゆっくりとした重量減少とわずかな吸熱が検知されたが、熱分解によって発生するフッ化水素ガスの影響と思われる熱検知部の腐食によって測定が困難であった。

圧電特性の測定は、分極処理後のシートをリード線を介してデジタルオシロスコープに接続し、各種の強度の応力を繰り返し加え、応力に応じて発生する電荷出力を測定³⁾した。

X線回折分析(XRD)及び赤外分光分析(IR)用の試料は、分極処理に必要なアルミニウム電極が分析を行う上で障害となるため、分極処理後のシートを10mm角に切断し、室温でアルミニウムに対し大過剰の塩酸を含む0.01mol \cdot l⁻¹の希塩酸500mlに24時間浸せきし、アルミニウム電極を完全に溶解除去した後、洗浄液が中性となるまで蒸留水で繰り返し洗浄し、デシケーター中で乾燥した。

XRDには、理学電機(株)製X線回折装置(ミニフレックス、加速電圧30kVp、Cuターゲット、0.15418nm; CuK α 線)を使用した。IRには、Perkinelmer(社)製FT-IR装置(16PC)を使用した。

XRDによる回折角度と回折ピーク強度の関係をFig. 1に示す。Fig. 1に明らかなように、PVDFと2種類のVDF-TFEは、共に回折角度が20度(Cu, K α)に強い回折ピークが検出された。回折角度は分子配向した結晶質部分の格子間隔と比例関係にあり、回折角度20度から計算した分子配向した結晶質部分の格子間隔は2.3nmである。回折ピークにおける回折強度の大きさは、試料の圧電性能の原動力となる分

Table 1 Characteristic of fluoropolymer samples

Polymer	PVDF	VDF-TFE (a)	VDF-TFE (b)
VDF monomer (mol%)	100	75	60
TFE monomer (mol%)	0	25	40
Polymer yield (wt%)	90	88	86

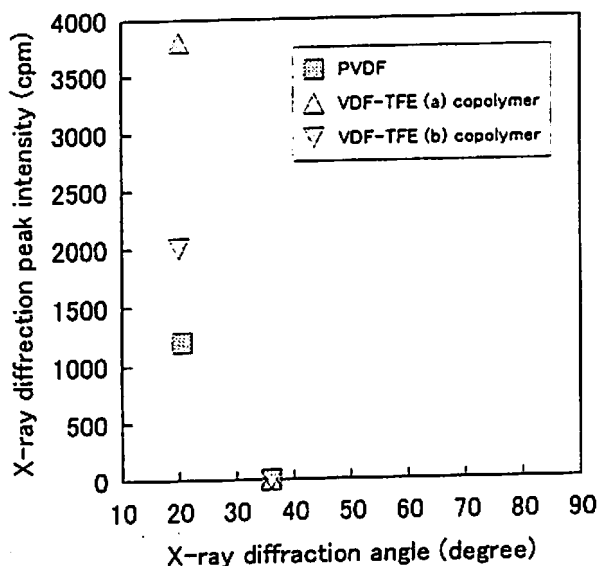


Fig. 1 X-ray diffraction analysis of fluoropolymers

子配向した結晶構造の量と比例関係にあり、その大きさは、VDF-TFE (a) ; 3800cpm > VDF-TFE (b) ; 2000cpm > PVDF ; 1200cpm の順であった。従って、VDF-TFE (a) が最も多量に分子配向した結晶構造を含む高分子シートであることが判明した。

IR の測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に明らかなように、3 種類のフッ素系高分子には、典型的な含フッ素炭化水素の吸収が観測された。1050~1450 cm⁻¹ (vs) νC-F は、炭素-フッ素結合に基づく吸収であり、3000 cm⁻¹ ν(m)C-H は、メチレンの炭素-水素結合、VDF-TFE (a) 及び VDF-TFE (b) にあってはメチレンとメチンの炭素-水素結合に基づく吸収である。

分析結果の一覧を Table 2 に示す。

4. フッ素系高分子の耐衝撃性試験

フッ素系高分子の組成及び延伸処理後の厚さと耐衝撃性の関係を明らかにするため、感圧部分として6種

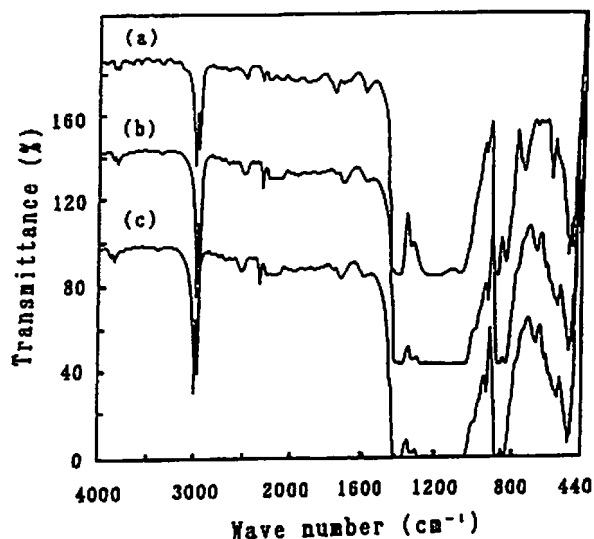


Fig. 2 Infrared absorption spectra of fluoropolymers (A) PVDF, (B) VDF-TFE (a) copolymer, (C) VDF-TFE (b) copolymer

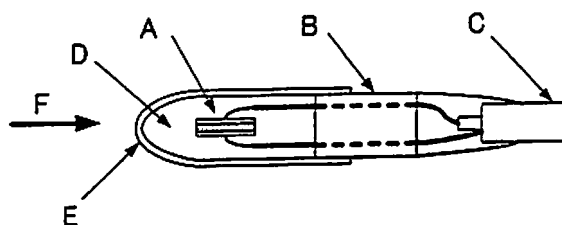


Fig. 3 Schematic of fluoropolymer sensor (A) Sensing element, (B) Body, (C) Coaxial cable, (D) Insulation oil, (E) Cap, (F) Shock wave

類の寸法形状に切り出したフッ素系高分子試料をそれぞれ Fig. 3 に示す構造の圧力センサーに組み込んだ。各感圧部分は、直径 10mm のエポキシ樹脂製で直径 1.2mm の銅線を 2 本内蔵したボディにリード線で表側と裏側を各々接続し、電気的接続を行うとともに銅

Table 2 Piezoelectric properties of fluoropolymers

Piezoelectric materials	PVDF		VDF-TFE (a)		VDF-TFE (b)	
Piezoelectric modules (pC · N ⁻¹)	12		9		9	
X-ray Diffraction angle (degree)	20.5	36	20.0	36	20.0	36
X-ray Diffraction peak (cpm)	1200	trace	3800	trace	2000	trace
Lattice distance (nm)	2.3	1.3	2.3	1.3	2.3	1.3
IR Absorption band νC-F (cm ⁻¹)	1050~1450 (vs)		1050~1450 (vs)		1050~1450 (vs)	
νC-H (cm ⁻¹)	2980, 3000 (m)		2980, 3000 (m)		2980, 3000 (m)	

PVDF ; Polyvinylidene fluoride

VDF-TFE (a) ; Vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer (75:25 mol%)

VDF-TFE (b) ; Vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer (60:40 mol%)

(vs) ; very strong, (m) ; medium

Table 3 Experimental conditions of underwater durability test

Case	Charge weight (g)	Standoff (m)	Scaled distance ($m \cdot kg^{-1/3}$)	Peak pressure (MPa)
A	100	0.5	1.08	40
B	100	1.0	2.15	20
C	100	2.0	4.30	10

線先端に保持する構造である。

更に、フッ素系高分子試料を絶縁するために絶縁油(シリコンオイル)を満した内径10mm×長さ約60mmのタイゴン製キャップを被せ、シリコンオイルが漏れないよう固定した。

ボディ内部を貫通した銅線の反対側は同軸ケーブルに接続した。

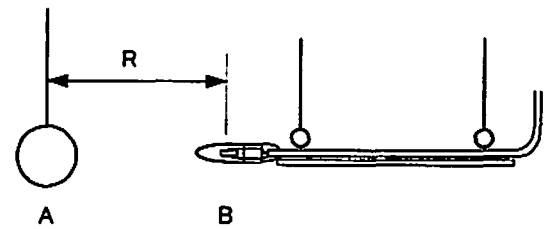
耐衝撃性試験は、Table 3の実験条件に従い、エマルジョン爆薬(爆轟速度; $3200 m \cdot s^{-1}$ ($\phi 25 mm$ 紙筒, 砂上), 密度; $1100 kg \cdot m^{-3}$)の爆薬重量(W)と爆薬中心から圧力センサーの感圧部分中心までの距離(R; スタンドオフ)を変化させ、センサーに加わる水中衝撃圧を変化させた。

Fig. 4に、水中爆発試験池及び試作圧力センサーの設置方法を示す。池の寸法は、水面での直径が36m、最深部の直径が10m、最深部までの水深が8mである。球形に成形したエマルジョン爆薬は、池の中央水深4mの位置にセットし、6号瞬発電気雷管の先端部を中心まで挿入して起爆した。試作圧力センサーは、爆薬と同水深で、Rが所定の距離0.5, 1及び、2mの位置になるように設置し、水中衝撃波による試作センサーの破損の有無を実験毎に確認した。

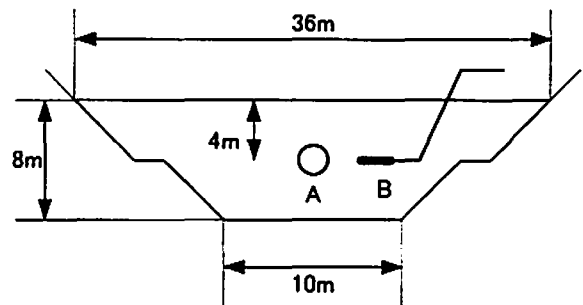
衝撃波により感圧部分に発生した電荷は、リード線、ボディ内の電線及び同軸ケーブルを経由し、計測系に接続して計測した。この圧力センサーの詳細及び製作方法、校正方法、衝撃波の測定システムについては第1報に報告し、水中爆発試験方法に関しては文献(4)に詳しく報告したのでここでは省略する。

耐衝撃性試験結果をTable 4に示す。Table 4中の“○”記号は、感圧部分が衝撃に耐え無傷であった場合を示し、“×”記号は、感圧部分にクラック或いは破断などの破損を生じた場合を示す。

感圧部分が厚さ50 μm のフッ素系高分子シートで、1辺が5mm角以下の正方形及び直径5mm以下の円盤の場合、高分子の組成によらず最も耐衝撃性に優れており、スタンドオフが0.5mの場合においても水中衝撃圧に耐えることが可能であった。しかし、厚さが



(a) Experimental arrangements



(b) Underwater explosion testing tank

Fig. 4 Experimental arrangements and underwater testing tank

(A) Charge, (B) Sensors, R; Standoff distance

同じ50 μm のフッ素系高分子シートであっても、感圧部分の寸法が8mm角の正方形、或いは直径が8mmの円盤の場合には、一部が破損した。厚さが50 μm 以外のシートは、スタンドオフが0.5mの場合においては、その寸法形状に関わらず、すべてが破損した。スタンドオフが0.5mの場合における水中衝撃波のピーク圧力は、約40MPaと推定される。

厚さが10 μm および30 μm まで延伸した高分子シートはスタンドオフが1mで破断する場合があります、厚さが80 μm 及び130 μm の高分子シートも同様にスタンドオフが1mで破断或いはクラックを生じる場合があった。

これら破損する場合と破損しない場合の違いについては後述する。

5. 水中爆発試験

フッ素系高分子の耐衝撃性試験結果に基づき、最も耐衝撃性に優れた厚さが50 μm のフッ素系高分子を用いた圧力センサーの性能を水中爆発試験によって測定し、トルマリンセンサーによる測定結果と比較した。実験に使用したエマルジョン爆薬、水中爆発試験池及び計測方法は、耐衝撃試験方法と同じである。エマルジョン爆薬の重量とスタンドオフは、Table 5に示したように対応する換算距離が0.431から6.83 $m \cdot kg^{-1/3}$ の範囲で変化させ、圧力センサーの位置におけるPmaxが100MPa以上まで変化するよう設定

Table 4 Results of underwater durability test

Case	Thickness (μm)	PVDF (mm)			VDF-TFE(a) (mm)			VDF-TFE(b) (mm)								
		□8	□5	□3	φ8	φ5	φ3	□8	□5	□3	φ8	φ5	φ3			
A	130	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	80	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	50	×	○	○	×	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
	30	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	10	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
B	130	×	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	○	×	○	○
	80	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	○
	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	30	×	×	○	×	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×
	10	×	○	○	×	×	○	×	○	○	×	○	○	×	○	○
C	130	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	10	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

Table 5 Experimental conditions of underwater shockwave measurements

Case	Charge weight (g)	Standoff (m)	Scaled distance ($\text{m} \cdot \text{kg}^{-1/3}$)
1	100	0.200	0.431
2	100	0.300	0.646
3	100	0.500	1.08
4	200	1.00	1.71
5	500	2.00	2.52
6	300	2.00	2.99
7	100	2.00	4.30
8	200	3.00	5.13
9	200	4.00	6.83

した。

測定した水中衝撃波の圧力時間変化から、式(3)に従い水中衝撃波エネルギー(E_s)を計算し、第1バブルの周期(T_b)から式(4)に従いバブルエネルギー(E_b)を計算した。¹⁰⁾

$$E_s = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2}{C_w \cdot \rho \cdot w} \int_0^{50} P(t)^2 dt \quad (3)$$

$$E_b = 6.84 \times 10 \cdot P_o^{5/2} \cdot T_b^3 \quad (\text{MJ}) \quad (4)$$

式(3)において、 C_w は水の音速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)、 ρw は水

の密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 $P(t)$ は時間 t における水中衝撃波の圧力(Pa)、 θ は水中衝撃波の圧力が最大圧力 P_{max} から P_{max}/e まで減衰するまでの時間、すなわち水中衝撃波の特性時間(s)である。式(4)において、 P_o は爆薬の水深における静水圧、 T_b はバブル周期である。式(4)における右辺の係数は、 P_o を(100kPa)、 E_b を(MJ)、 T_b を(s)の次元に取った場合の値である。

Table 6に水中衝撃波の測定結果を、Fig. 5に衝撃波の測定例を、Fig. 6に換算距離($R \cdot W^{-1/3}$)と E_s 、換算特性時間($\theta \cdot W^{-1/3}$)、 P_{max} の関係をまとめたものを示す。

水中爆発試験の結果、トルマリンセンサー(PCB社製モデル138A10)はCase 3、すなわち P_{max} が30MPa程度の条件で破損した。

Fig. 5に示したように、VDF-TFE(a)圧力センサーは、水中衝撃波の P_{max} が100MPaを越える領域においても P_{max} 、 θ 、 E_s の測定が可能であった。

Fig. 6に示したように、VDF-TFE(b)圧力センサーは、 P_{max} についてはVDF-TFE(a)圧力センサーと同等の測定が可能である。しかし、 P_{max} が約30MPaを越えると P_{max} の測定は可能であるものの、 P_{max} 到達後の電荷の放電が早くなり、衝撃波測定後のベースラインのマイナス側への大きなドリフト(アンダーシュート)が観測された。特にFig. 5(B)に示した様に、 P_{max} が100MPaを越える水準では、

Table 6 Results of underwater shock wave measurements

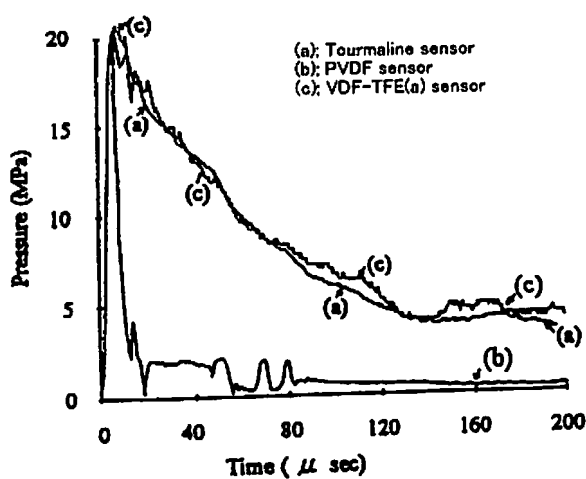
Type of sensor	Tourmaline sensor			PVDF sensor			VDF-TFE(a) sensor			VDF-TFE(b) sensor			
	Case	Pmax (MPa)	Es (MJ·kg ⁻¹)	θ (μsec)	Pmax (MPa)	Es (MJ·kg ⁻¹)	θ (μsec)	Pmax (MPa)	Es (MJ·kg ⁻¹)	θ (μsec)	Pmax (MPa)	Es (MJ·kg ⁻¹)	θ (μsec)
	1	—	—	—	—	—	—	107.	0.867	38.1	94.5	0.171	5.34
	2	—	—	—	—	—	—	57.8	0.810	50.1	52.4	0.241	16.9
	3	***	***	***	—	—	—	36.9	0.854	52.0	31.6	0.267	25.4
	4	20.9	0.788	78.6	19.7	0.01	3.0	21.0	0.802	77.1	21.3	0.674	70.3
	5	14.4	0.803	107.	—	—	—	15.3	0.864	103.	14.8	0.766	93.9
	6	12.4	0.821	88.9	—	—	—	13.4	0.863	79.9	12.0	0.781	78.2
	7	7.66	0.777	73.2	—	—	—	8.40	0.850	65.9	7.75	0.801	63.1
	8	6.70	0.793	87.2	—	—	—	7.32	0.842	81.6	6.96	0.813	78.9
	9	4.83	0.777	88.8	5.80	0.07	6.0	5.37	0.845	77.9	4.95	0.790	86.8

*** ; Damaged by shock wave, — ; Not measured
 Pmax ; Peak pressure (MPa), Es ; Shock energy (MJ·kg⁻¹), θ ; Characteristic time (μsec)

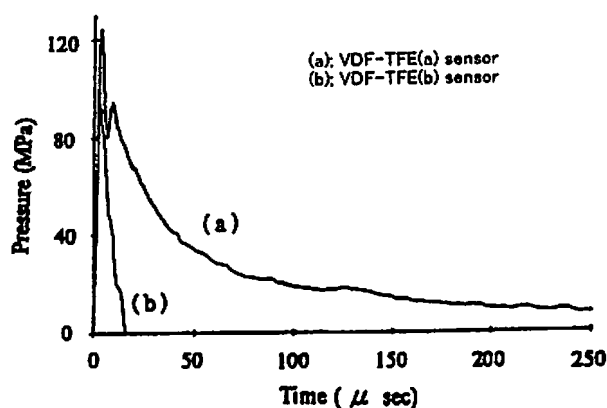
Table 7 Results of underwater bubble pulse measurements

Type of sensor	Tourmaline sensor		PVDF sensor		VDF-TFE(a) sensor		VDF-TFE(b) sensor		
	Case	Bubble time (msec)	Bubble energy (MJ·kg ⁻¹)	Bubble period (ms)	Bubble energy (MJ·kg ⁻¹)	Bubble period (ms)	Bubble energy (MJ·kg ⁻¹)	Bubble period (ms)	Bubble energy (MJ·kg ⁻¹)
	1	—	—	—	—	108.5	2.04	108.5	2.04
	2	—	—	—	—	108.4	2.03	108.4	2.03
	3	***	***	—	—	108.4	2.03	108.4	2.03
	4	136.6	2.04	135.7	2.04	136.6	2.04	136.6	2.04
	5	183.8	1.99	—	—	183.7	1.99	183.7	1.99
	6	155.8	2.02	—	—	155.8	2.02	155.8	2.02
	7	108.4	2.03	—	—	108.4	2.03	108.4	2.03
	8	135.8	2.00	—	—	135.7	2.00	135.7	2.00
	9	135.9	2.00	135.9	2.00	135.8	2.00	135.8	2.00

*** ; Damaged by shock wave, — ; Not measured



(A) Three types of sensors
Charge weight; 200(g), Standoff; 1(m)



(B) VDF-TFE(a) and VDF-TFE(b) sensors
Charge weight; 100(g), Standoff; 0.2(m)

Fig. 5 Example of shock wave profiles

P_{max} 到達から $20 \mu\text{sec}$ 後には出力がアンダーシュートした。このため、VDF-TFE(b) 圧力センサーは、VDF-TFE(a) 圧力センサーに比較し、 P_{max} が 30 MPa 未満の領域では平均で θ が 13% 小さく計測され、 P_{max} が 30 MPa を越える領域では P_{max} の増加とともに θ は更に小さく計測された。 E_s も θ と同様の関係にあり、 P_{max} が 100 MPa を越える水準では VDF-TFE(a) 圧力センサーに比べ約 20% であった。

これは、VDF-TFE(b) の電荷の放電は、 P_{max} の増加に従い水中衝撃波の持続時間よりも早くなり、 P_{max} の測定は可能なものの、圧力の減衰部分の測定が不可能となり、見かけ上 θ 、 E_s が小さく測定されたものと考えられる。

PVDF 圧力センサーは、 P_{max} 到達後の電荷の放電が早く、 P_{max} の測定は可能であるが、 θ 、 E_s の測定は困難であった。

Table 7 に水中爆発試験におけるバブルの脈動周

期、エネルギー解析結果を示す。バブルパルスの計測はすべてのセンサーで可能であり、同一の T_b 、 E_b を得た。

6. 考 察

Yagi ら^{11), 12)} は、VDF モノマーと TFE モノマーの反応性比は、0.7 及び 0.5 と報告している。同様に、高分解能赤外分光分析においては、PVDF には $750 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の位置に 2 本の弱い吸収が観測されるが、VDF が 85% 以下の組成比の VDF-TFE には同じ位置の吸収が認められない。分極処理後の高分子シートの XRD では、PVDF 及び VDF が 30 モル% 以上の VDF-TFE 共重合体には、回折角度が 20 度 ($\text{CuK}\alpha$ 線) の位置に回折ピークが観測されることを報告している。

VDF モノマーと TFE モノマーの反応性比から、本実験における生成物の共重合モル比を計算すると、VDF-TFE(a) は 72 : 28 モル%、VDF-TFE(b) は 59 : 41 モル% であり、両者とも仕込みモル比に近い組成と考えられる。

本実験における IR の測定結果においても、PVDF には $750 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の位置に弱い吸収が観測され、VDF-TFE(a) 及び VDF-TFE(b) には同じ位置に吸収が観測されなかったことから、2 種類の VDF-TFE の分子組成は、VDF モル分率が 85% 以下の共重合体であると考えられ、先の反応性比から推定した共重合体組成比に一致する。

本実験における XRD の測定結果においても、厚さが $50 \mu\text{m}$ の PVDF、VDF-TFE(a) 及び VDF-TFE(b) の 3 種類の高分子シートには、共に回折角度が 20 度 ($\text{CuK}\alpha$ 線) に回折ピークが検出された。回折ピークの大きさは、VDF-TFE(a) > VDF-TFE(b) > PVDF の順であり、ピークのシャープさもこの順であった。このため、VDF-TFE(a)、VDF-TFE(b) の分子構造には、従来の圧電性 PVDF と同じ格子間隔で分子配向した結晶質部分が存在し、この分子構造の格子間隔は、共重合化及び共重合体比の変化の影響を受けていないと考えられる。

比較のため、従来多くの研究で圧電性 PVDF として主に使用されている厚さが $30 \mu\text{m}$ の PVDF の XRD を行ったところ、回折角度が 20 度の位置に 2000 cpm 回折ピークを検出した。これは、厚さが $50 \mu\text{m}$ の VDF-TFE(b) の回折ピーク強度とほぼ同じであり、厚さが $50 \mu\text{m}$ の VDF-TFE(a) の約 1/2、厚さが $50 \mu\text{m}$ の PVDF の約 1.7 倍である。このことから、厚さが $50 \mu\text{m}$ の PVDF は、延伸による伸びきり鎖構造への転移、結晶化が不十分であることが考えられる

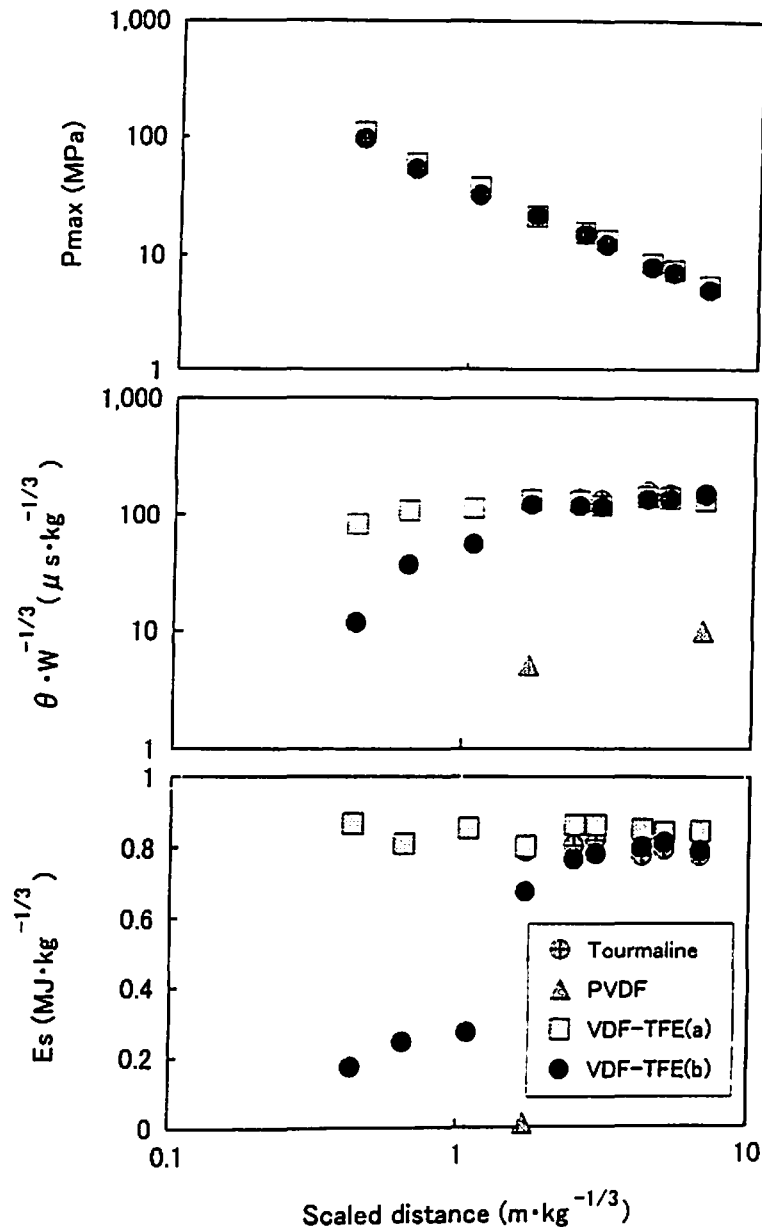


Fig 6 Variation of shock wave energy, scaled characteristic time and maximum pressure with scaled distance

が、厚さが $50\mu\text{m}$ の VDF-TFE(b) の場合には、結晶質部分の配向度が TFE の共重合によって向上し、厚さが $30\mu\text{m}$ の圧電性 PVDF と同じ程度の結晶性の分子配向した分子構造を有していると考えられる。更に、厚さが $50\mu\text{m}$ の VDF-TFE(a) の場合には、厚さが $30\mu\text{m}$ の PVDF よりも結晶性に優れた分子配向した分子構造を有していると考えられる。

また、回折角度が 20 度以外の測定結果に着目しても、VDF-TFE(a) 及び VDF-TFE(b) には、PVDF と同じ回折ピーク以外には痕跡程度の回折ピークしか検出されなかったことから、PVDF とは異なる格子間隔の分子配向した結晶構造は含まれていないと考えられる。

このため、VDF-TFE(a)、VDF-TFE(b) の圧電性も PVDF と同じ格子間隔の分子配向した結晶構造に起因し、水中衝撃波測定時の動的な圧電性も、VDF-TFE(a) > VDF-TFE(b) > PVDF の順に優れていると考えられる。そして、組成の違いと水中爆発試験の結果と比較すると、厚さが $50\mu\text{m}$ のシートを用いた VDF-TFE(a) センサーは、トルマリンセンサーの耐衝撃性能を遙かに上回る、 P_{max} が 100MPa を越える領域においても P_{max} 、 θ 、 E_s の測定が可能であった。

同様に、VDF-TFE(b) センサーは、 P_{max} が 100MPa を越える領域においても P_{max} の測定が可能であったが、 P_{max} が大きくなるに従い電荷の放電が無

視できなくなり、 P_{max} が30MPaを越える領域では0、 E_s が小さく測定された。

以上のことから、VDFに対するTFEの共重合は分子的な配向性を向上させ水中衝撃波測定用圧力センサーの測定可能 P_{max} を大きくすることに効果的であり、その最適共重合比は仕込みモル比で40%未満の領域にあるものと考えられる。

耐衝撃試験の結果、厚さが50 μm で5mm角以下或いは直径5mm以下の感圧部分は最も耐衝撃性が優れ、最大衝撃圧が約40MPa以上の水中衝撃波に耐えることが判明し、トルマリンセンサーの耐衝撃性の限界を大きく上回っていることが示された。

高分子シートの厚みと耐衝撃性の関係を考えると、水中爆発試験時には衝撃波や水流によってセンサー本体及び感圧部分である高分子シートには撓みや引張応力が強く作用するため、応力に耐える強度と撓みを受け流す柔軟性の両方が同時に必要となる。厚さが10 μm と30 μm の高分子シートの場合には、シート自体が極めて薄いために機械的強度が不足し耐衝撃性が劣っていたものと考えられる。

厚さが80 μm と130 μm の高分子シートの場合、シートが厚いため柔軟性が不足し水中衝撃波による応力を逃がすように撓むことができずクラックが生じたものと考えられる。

両者の中間である厚さが50 μm の高分子シートは、十分な機械的強度と柔軟性を兼ね備えるため、衝撃波の応力に破断を生じず、かつ応力に応じて適度に撓むことが可能であったため、結果として最も耐衝撃性に優れていたものと考えられる。

耐衝撃性にフッ素系高分子の組成の影響が認められなかったのは、TFEはVDFに比べフッ素原子が1つ多いだけであり物性が似通っており、かつ仕込みモル比で25モル%或いは40モル%の共重合では共重合体とPVDFの引っ張り強度等の物性が同等であったためではないかと考えられる。

7. 結 言

本研究の結果、以下の結論が得られた。

(1) XRDの結果、厚さが50 μm のPVDF、VDF-TFE(a)及びVDF-TFE(b)と、厚さが30 μm のPVDFは、同じX線回折角度に回折ピークを示

し、同じ結晶格子間隔の分子配向した結晶が構造を有する。

- (2) 耐衝撃性試験の結果、本研究に用いた3種類のフッ素系高分子の耐衝撃性は延伸後のシートの厚さによって変化し、従来の圧電性PVDFよりも厚い50 μm の延伸厚さのシートが最も耐衝撃性に優れており、トルマリンセンサーの耐衝撃性限界を大きく越えている。
- (3) 水中爆発試験の結果、VDFに対するTFEの共重合は、圧力センサーの特性の改善に効果的であり、その最適共重合範囲は仕込みモル比で40%未満の領域にある。

文 献

- 1) 村田健司, 高橋勝彦, 加藤幸夫, 村井幸一, 火薬学会誌, 57, 252(1996).
- 2) 里川孝臣, 「機能性含ふつ素高分子」, P. 10 (1982), 日刊工業新聞社.
- 3) 文献(2)P. 171(1982), 日刊工業新聞社.
- 4) 村田健司, 高橋勝彦, 加藤幸夫, 工業火薬協会誌, 54, 123(1993).
- 5) 日本化学会, 「新実験化学講座 19 高分子化学 II」, P. 945(1978), 丸善株式会社.
- 6) F. Bauer, "SHOCK WAVES IN CONDENSED MATTER, 1981", pp. 251-262 (American Institute of Physics, NY, 1982), eds. W. J. Nellis, L. Seaman and R. A. Graham
- 7) F. Bauer, "Method and device for polarizing ferroelectric materials" United State Patent, 4, 611, 260, Sep. 9, (1986)
- 8) F. Baure, "Metallurgical Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena", pp. 1071-1082 (Marcel Dekker, NY, 1986) eds. L. E. Murr, K. P. Staudhammer and M. A. Meyers
- 9) 桑原正明, 黒須清一, 神部広一, 景山鎮一, 折笠清一, 高山和喜, 日泌尿会誌, 76, 174(1985).
- 10) 田中一三, 工業火薬協会誌, 36, 11(1975).
- 11) T. Yagi and M. Tatamoto, Polym. J., Vol. 11 (No. 6), p. 429(1979)
- 12) T. Yagi, M. Tatamoto and J. Sako, Polym. J., Vol. 12 (No. 4), p. 209(1980)

Development of pressure sensors using fluoropolymer for underwater shock wave measurements (II)

Relationship between molecular structure of fluoropolymers and performance of pressure sensors

Kenji Murata^{*}, Katsuhiko Takahashi^{*}, Yukio Kato^{*},
and Koichi Murai^{**}

To study the relation between the properties of fluoropolymer such as chemical formation, physical properties, size, Infrared spectra analysis, X-ray diffraction analysis and its performance as sensing element of pressure sensor, three types of pressure sensor were developed using polyvinylidene fluoride and two types of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer as sensing element. Durability tests and underwater shock wave measurements were performed using three types of pressure sensors. The results of durability tests show that fluoropolymer sheet of 50 μ m thickness has the best durability independent of the type of fluoropolymer used. The results of X-ray diffraction analysis show that one type of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer has higher crystallization ratio. It is shown that fluoropolymer with higher crystallization ratio has good performance as sensing elements of pressure sensor to measure underwater shock wave.

(*NOF Corporation, 61-1 Kitakomatudani, Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi 470-2398, JAPAN)

**Mineral Industry Museum, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Gakuen-cho, Tegata, Akita-city, Akita 010-8502, JAPAN)