

平成22年 3月23日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19550203
 研究課題名（和文） 弾性率の電気制御により空气中で駆動する高伸縮性高分子アクチュエータ材料の開発
 研究課題名（英文） Development of polymer materials for large-strain actuators driven in air by electrical control of modulus
 研究代表者
 奥崎 秀典（OKUZAKI HIDENORI）
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授
 研究者番号：60273033

研究成果の概要（和文）：PEDOT/PSS に無機のフィラーであるナノクレイ（NC）と親水性高分子である PSS を添加して作製したフィルムを作製し、アクチュエータ特性を評価した。NC を 25% 添加することで、25℃、50%RH における電気収縮率は 2.4% から 3.2% に増加した（PEDOT/PSS/NC）。さらに含水率を高めるため PSS を 70% 加えたところ、収縮率は 5.3% に達した（PEDOT/PSS/NC+PSS）。そこでこのフィルムを 80%RH の高湿度環境下において測定したところ収縮率は 8.1% まで向上した。

研究成果の概要（英文）：The PEDOT/PSS films containing nanoclay (NC), used as an inorganic filler, and PSS, used as a hydrophilic polyelectrolyte, were prepared and electromechanical properties of thus prepared films were measured. It was found that electrically induced film contraction measured at 25°C and 50%RH increased from 2.4% to 3.2% in the presence of 25wt% of NC. Moreover, the contraction of the film containing 70wt% of PSS attained 5.3% that further increased to 8.1% at 80%RH.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	400,000	120,000	520,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

高分子材料の体積や形状変化を外部刺激で自在に制御することができれば、軽量でフレキシブルかつ低コストの導電性高分子アクチュエータが実現可能である。研究代表者は1996年に、代表的な導電性高分子であるポリピロールフ

ィルムが水蒸気の吸脱着に応答して空气中で素早く屈曲する現象を見出し、メカニズムの解明と機能素子への応用について系統的な研究を行ってきた。また、この原理を回転運動に応用した「高分子モーター」を試作した。さらに研究代表者は、ポリピロールフィルムに数ボルトの低電圧

を印加することにより空気中で収縮する現象を1998年に見出した。制御性に優れた電気刺激を入力信号として用いることにより、空気中で電気駆動する新規導電性高分子アクチュエータ素子への応用が可能である。

しかしながら、フィルムの電気収縮率は1~2%程度と小さく、実際の素子に応用するには変位を拡大する工夫が必要であった。研究代表者は最近、ポリピロールフィルムを「折り紙」のように折り曲げて作製したバネ状アクチュエータに電圧印加したところ、一方向に30%以上伸長する現象を見出した。

2. 研究の目的

本研究では、**弾性率の電気制御により空気中で駆動する高伸縮性高分子アクチュエータ材料の開発**を行う。具体的には、種々の導電性高分子フィルムの電圧印加による力学特性変化を詳細に検討することで、高伸縮性高分子アクチュエータ材料設計のための指針を得る。

3. 研究の方法

(1) 導電性高分子フィルムの作製

モノマーとしてピロールの他にチオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体、ドーパントとしてテトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオリン酸、トルエンスルホン酸、また、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸等の高分子系ドーパントも用いる。既設の電解重合装置と低温恒温槽を組み合わせ、重合温度、電流密度、モノマーおよびドーパント濃度、溶媒等を変化させて、種々の条件下で導電性高分子フィルムを作製する。

(2) 物性評価と構造解析

得られた導電性高分子フィルムの電導度は直流電場下における四端子法により測定する。フィルムの力学特性は既設の引張試験機を用いて評価し、応力歪曲線からヤング率、切断強度、切断伸度を算出する。

(3) 等温吸着曲線の測定

導電性高分子フィルムの水蒸気吸着挙動は、既設の自動吸脱着測定システムを用いて評価する。種々の温度で水蒸気圧を変化させたときの等温吸着・脱着曲線を測定し、導電性高分子の親水・疎水性、吸着機構を調べることで、導電性高分子/水相互作用を熱力学的立場から詳細に検討する。

(4) 電気力学特性評価

高性能力学特性試験機と温湿度制御ユニットならびにポテンショスタットを組み合わせた環境制御型アクチュエータ特性評価装置を新たに構築する。等張条件下におけるフィルムの変形量および等尺条件下における発生応力を、印加電圧、温度、湿度などを変化させながら系統的に評価する。

4. 研究成果

(1) 高い電気伝導度、大きな電気収縮率、製膜の容易さ、優れた耐熱性と化学安定性の観点から、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)を導電性高分子として用いた。PEDOT/PSSは直径数十~100nmのコロイド粒子からなり、粒径分布や粒子間相互作用を制御することで、電気伝導度やアクチュエータ特性が大きく変化することがこれまでの研究で明らかになっている。しかしながら、フィルムの収縮率は約4%と小さく応答も遅い(数~数十秒)という問題があった。原因は二つ考えられる。一つは、PEDOT/PSSは直径数十nmのコロイド粒子からなり、これらが強く結合することにより、フィルムの伸縮が抑えられていること。もう一つは、含水率が低いことである(図1)。PEDOT/PSSアクチュエータの高伸縮率化・大変形化は、親水性高分子やフィラーの添加(粒子間相互作用の制御)と動作環境の最適化(高湿度雰囲気下での駆動)、屈曲型アクチュエータによる変形量の拡大よりアプローチした。具体的には、より高伸縮なPEDOT/PSS材料を得るため、①ポリスチレンスルホン酸および無機フィラーであるナノクレイをPEDOT/PSSに添加した。また、②バイモルフ構造にすることでフィルムの伸縮をより大きな屈曲変形に変換できるか検討した。

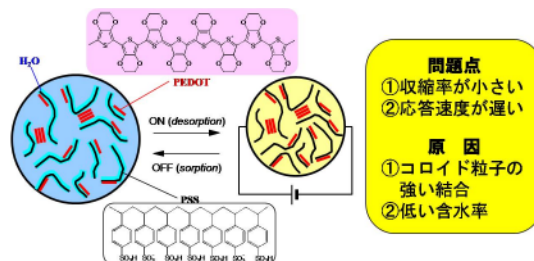


図1 PEDOT/PSS フィルムの電気収縮メカニズムと問題点

(2) 粘土鉱物であるナノクレイ (NC) を添加することで、PEDOT/PSS 粒子間の相互作用を低下させることが出来ないかと考え、合成ヘクトライトであるラポナイト XLG を用いた。動的光散乱より、ナノクレイの粒径は60.9 nm、ゼータ電位は約 -50mV であった(図2)。PEDOT/PSS 水溶液(CREVIOS P AG、H.C.Starck)にエチレングリコール、NC (LAPONITE XLG、Rockwood Additives)水分散液を添加し、混合溶液を空気中50℃で8時間乾燥させた後、真空中160℃で1時間熱処理することによりキャストフィルムを作製した(図3)。

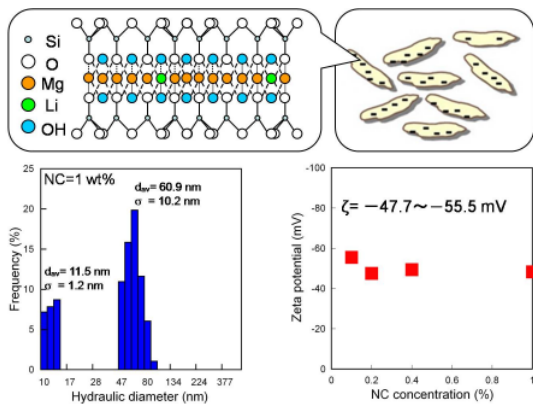


図2 ナノクレイ (NC) の構造とサイズおよびゼータ電位

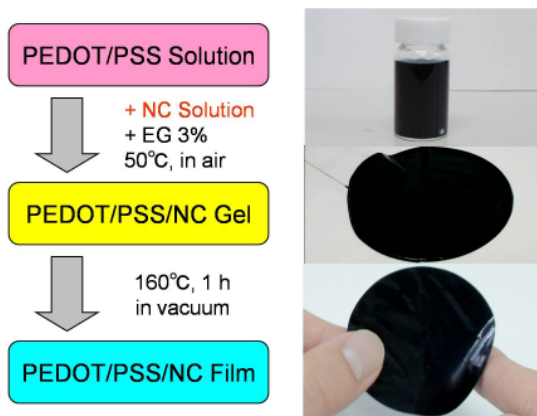


図3 PEDOT/PSS/NC フィルムの作製方法

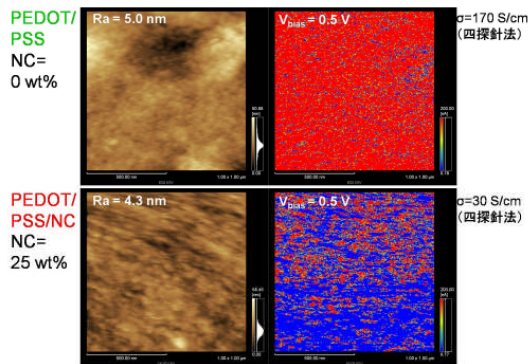


図4 PEDOT/PSS および PEDOT/PSS/NC フィルムの AFM 像と電流マッピング

(3) PEDOT/PSS と PEDOT/PSS/NC フィルムの高さ像と電流マッピングを図4に示す。PEDOT/PSS フィルムの高さ像からは、コロイド粒子に相当する直径数十 nm のグレインが観察される。一方、電流マッピングでは電流がよく流れる赤色が広く分布しており、高い電導度と一致する。これに対し、PEDOT/PSS/NC フィルムでも数十 nm のグレインが観察されるが、その領域では青色となっており、電流が流れにくいことが分かる。すなわち、フィルム中にナノクレイが分散す

ることで、PEDOT/PSS 粒子間のキャリア移動が抑制され、電導度が低下したと考えられる。

(4) フィルムを長さ 50 mm、幅 2 mm に切り出した。ただし、チャックの掴みしろを考慮して 4 mm 程度長めに切り出す。切り出す際、フィルムの切り口にクラックが生じないようにカッターナイフの刃を直接切り口に押し当て、上からハンマーで叩き一気に切断した。切り出したフィルムを測定セルの金メッキを施したチャックにはさみ、チャック間が規定長になるように固定した。直流安定化電源 (MSAZ36、日本スタビライザー工業) を用いてチャック間に直流電圧を 0~30V 印加し、恒温恒湿槽 (KCL-2000W、EYELA) を用いて 25°C、50%RH に温湿度を制御してフィルムの伸縮挙動を測定した。伸縮挙動は変位センサー (EX-416V、KEYENCE) で測定し、データ収集システム (NR-500、KEYENCE) を用いてコンピュータ上で解析した。また、電導度は四端子法により測定した。

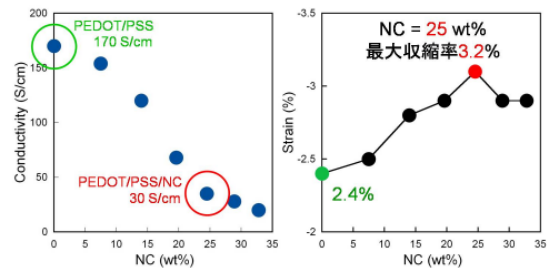


図5 フィルムの電導度および電気収縮率の NC 添加量依存性

各 NC 添加量で作製したフィルムの電導度と最大収縮率を図5に示す。NC 含有率の増大に伴いフィルムの電導度は低下し、33%のNCを含有するフィルムの電導度は約6分の1まで低下した。また25°C、50%RHの環境下で、NC含有率が25%のフィルムでは、最大収縮率が2.4%から3.2%に増大した。このようにNC添加によりPEDOT/PSSフィルムの電気収縮率が、30%以上向上することが明らかになった。PEDOT/PSSは水分散系のコロイド溶液であるため、そのキャストフィルムはPEDOT/PSS粒子間で強く結合している。これにNCを添加するとPEDOT/PSS粒子間にNCが入り込み、粒子間の結合を弱めることで大きな変形が可能となったと考えられる。

以前我々は、親水性高分子であるポリ(4-スチレンスルホン酸) (PSS) を添加することにより、収縮率が向上することを見出している。そこで、PSS水溶液をPEDOT/PSS水溶液とPSSの重量比が3:7となるように加え、攪拌子を入れてマグネチックスターラー

でよく攪拌させた。これに 0.2wt% の NC 水溶液を PEDOT/PSS 水溶液と等量加えた。調製した混合溶液をテフロンシャーレに入れ、空气中 50°C で 8 時間乾燥させ、真空中 160°C で 1 時間熱処理することにより PEDOT/PSS/NC+PSS フィルムを作製した。作製したキャストフィルムの膜厚は約 10 μm であった。親水性高分子である PSS と NC を添加した PEDOT/PSS/NC+PSS フィルムの最大収縮率は 5.3% となり、元のフィルムに対して 2 倍以上向上した。一方、水蒸気吸着等温線は PSS を加えてもほとんど変化しないことから (図 6)、ナノクレイと同様に粒子間の相互作用を弱めた結果、フィルムの収縮率が向上したと考えられる。

さらに収縮率を上げるには含水率を高める必要がある。水蒸気吸着等温線より、相対水蒸気圧の上昇とともに含水率が增大することから、高湿度環境でフィルムの電気収縮測定を行った。

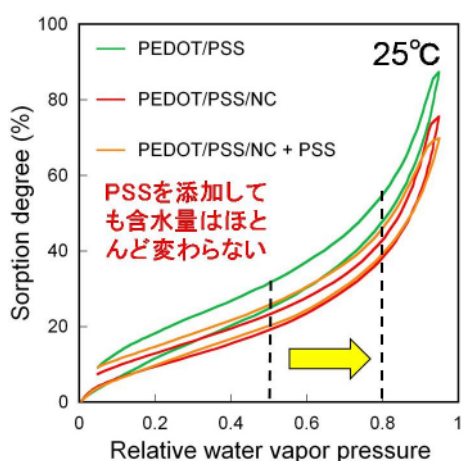


図 6 PSS および NC 添加による水蒸気吸着等温線の変化

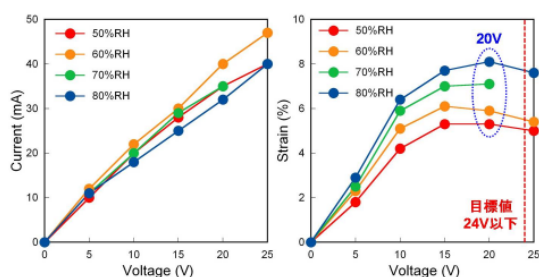


図 7 異なる相対湿度環境下における PEDOT/PSS/NC+PSS フィルムの電圧電流特性(左)と電気収縮特性(右)

湿度を変化させたときの電圧電流特性および電気収縮率の電圧依存性を図 7 に示す。電流値は湿度にほとんど依存しないのに対し、電気収縮率はすべての印加電圧において湿度とともに増加することが分かった。また、高湿度環境の 80%RH にて PEDOT/PSS/NC+PSS フィルムの電気収縮挙動を測定したと

ころ、20 V 印加による収縮率は最大 8.1% に達することが分かった。この値は、PEDOT/PSS フィルムの 2.4% に対して実に 3 倍以上に相当する。これは、親水性高分子である PSS がさらに水分子を吸着することで膨張し、電圧印加によりこれらが脱着するため大きな収縮率が得られたと考えられる。また、このときの収縮速度は最大 3%/s に達した。ここで、NC を入れずに PSS だけでも収縮率は向上するが、高い湿度環境下では、クリープを生じ切れてしまう。すなわち、8% 以上という非常に高い収縮率は、NC と PSS の相乗効果により初めて可能になったと言える (図 8)。一方、定長収縮時における発生応力は PSS を添加しても低下せず、15.4 MPa であることが明らかになった。

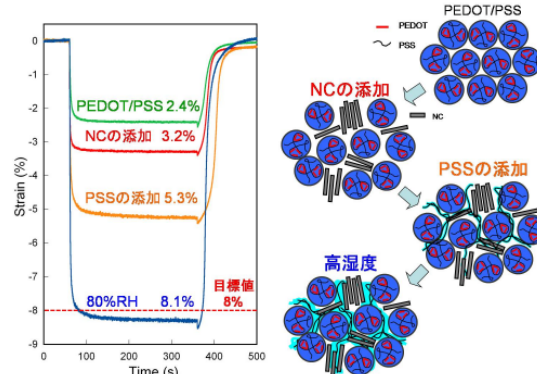


図 8 PEDOT/PSS フィルムの高伸縮率化とメカニズム

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① H. Okuzaki, K. Hosaka, H. Suzuki, T. Ito, Effect of Temperature on Humido-Sensitive Conducting Polymer Actuators, Sens. Actuat. A, 査読有, 157, 2010, 96-99
- ② H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, Electrically Driven PEDOT/PSS Actuators, Synth. Met., 査読有, 159, 2009, 2233-2236
- ③ H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, Electromechanical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrene sulfonate) Films, J. Phys. Chem. B, 査読有, 113, 2009, 11378-11383
- ④ 奥崎秀典, 巖虎, プラスチックエレクトロニクスにおける導電性高分子材料, 工業材料, 査読無, 56, 2008, 38-41
- ⑤ H. Okuzaki, T. Saido, H. Suzuki, Y. Hara, H.

Yan, A Biomorphic Origami Actuator Fabricated by Folding a Conducting Paper, J. Physics: Conf. Ser., 査読有, 127, 2008, 1-7

〔学会発表〕（計6件）

- ① H. Okuzaki , Electromechanical Properties of PEDOT/PSS Films, 4th Conference on Artificial Muscles and 5th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio, 2009.11.25, Osaka
- ② 保坂康介、伊東孝道、奥崎秀典、空気中で電場駆動する導電性高分子ソフトアクチュエータ, 日本化学会 第3回関東支部大会, 平成21年9月4日, 早稲田大学
- ③ 伊東孝道, 鈴木裕樹, 奥崎秀典, 導電性高分子ペーパーアクチュエータ [IX]—PEDOT/PSS フィルムの高伸縮率化—, 第57回高分子討論会, 2008年9月25日, 大阪市立大学
- ④ H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, PEDOT/PSS Soft Actuators, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2008), 2008.7.7, Brazil
- ⑤ H. Okuzaki, Y. Hara, H. Yan, Electrically Driven Paper Actuators using Conducting Polymers, 4th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio, 2007.11.9, Spain
- ⑥ 堀川良介、道祖土朋宙、奥崎秀典、導電性高分子ペーパーアクチュエータ[V]—ポリピロールフィルムの吸湿特性と伸縮挙動—, 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月29日, 京都国際会議場

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：導電性高分子材料、導電性高分子フィルム及びこれを用いた導電性高分子アクチュエータ

発明者：奥崎秀典、玉木昭男、春日久男、斉木久政、伊東孝道

権利者：山梨大学、タカノ株式会社

種類：特願

番号：2009-067804

取得年月日：平成21年3月19日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisplInfo.Scholar?ID=4EB82D59BAE9D9C0

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥崎 秀典 (OKUZAKI HIDENORI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：60273033

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし