

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550121

研究課題名（和文）

らせん高分子の圧電性発現機構の解明とその機能化

研究課題名（英文）

Mechanism of Piezoelectricity of Chiral Polymer and its Applications

研究代表者

田實 佳郎 (TAJITSU YOSHIROU)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：00282236

研究成果の概要（和文）：

複雑な高次構造を持つらせん高分子固体における圧電性発現機構の解明は非常に困難である。我々は、マクロな圧電性発現は外力が如何に圧電相である結晶域に伝播されるかが重要であるとの研究成果を得た。これを追求するモデル物質としてL型ポリ乳酸(PLLA)を用い主に実験を進めた。その結果、長年継続的な研究を進めている高次構造制御法と超臨界二酸化炭素処理を組み合わせることにより、非結晶領域を制御した PLLA フィルムを具現化した。その圧電率は従来の10倍以上であった。また、非晶領域秩序の程度を制御することで、透明性や柔軟性を失わないことも示した。そして応用として、その特徴(透明性, 柔軟性)を活かした高分子フィルムセンサーの可能性を ACTUATOR 2010 (Bremen, Germany) で発表した。この報告により開発が加速され、村田製作所とともに、新たなヒューマン・マシンインターフェースを2011年9月に発表した。(CEATEC JAPAN 2011 展示(朝日新聞, 米国 CBS, 英国 BBC 等により報道発信))。

研究成果の概要（英文）：

Poly (L-lactic acid) (PLLA), which is a type of chiral polymer, was subjected to a supercritical carbon dioxide (s-CO<sub>2</sub>) treatment to change its high-order structure, realizing an improvement in its piezoelectricity. The piezoelectric constant of the PLLA film treated with s-CO<sub>2</sub> was twofold higher than that of the PLLA film fabricated by the conventional method. Also, through the joint research with Kansai University and Mitsui Chemicals Inc., Murata Manufacturing Co., Ltd. has newly developed devices that apply the PLLA film, such as a "Leaf Grip Remote Controller" that can control the TV using a bending and twisting motion, and a "Touch Pressure Pad" which is a touch panel that can detect pressure. Many newspapers were full up with articles on this matter, on September and October 2011. Furthermore, the products were highly admired in BBC TV in the U. K. and CBS TV in the USA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：圧電性, キラル, 高分子, ポリ乳酸

## 1. 研究開始当初の背景

高分子圧電体として認知されているポリフッ化ビニリデン (PVDF) の圧電性は理論的な限界がセラミックス圧電体, 例えばチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) と比べ低いことと, PVDF は圧電性発現のためにはポーリング処理 (試料に数 10 kV 以上の直流電圧を印加する処理) が必要なこと, その圧電率が経時的に大きく減衰することなどが実用化の障害となっていた. 一方, キラル高分子がらせん構造を示す一軸配向膜であれば, ずり圧電性発現のためにポーリング処理が不要であるが, 著しく圧電性が低いため, 実用化のためにはその向上が課題であった.

## 2. 研究の目的

キラル高分子の膜の圧電率向上のために高次構造と圧電性の関係を追及し, 圧電性向上のための指導原理を確立する. 更に, そのキラル高分子膜の特徴を活かした応用の可能性を示す.

## 3. 研究の方法

キラル高分子でずり圧電性が発現する L 型ポリ乳酸をモデル物質として用い, 非晶の改質を中心とした高次構造制御を行い, 圧電性発現機構を解明する. 更に PLLA とは構造の異なる物質としてポリペプチドの一種である Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) を取り上げ, 新たな高次構造制御法として強磁場配向を取り上げ, それによる圧電性の向上を追求した.

これらの成果を踏まえ, ずり圧電性高分子の特徴ある応用・機能化を, 具体的な電子デバイスを試作し, 追及する.

## 4. 研究成果

分子がキラリティを持ち, その分子鎖がらせん構造を描く PLLA は, 高分子としては大きな圧電率を持つ可能性がある. しかし, PLLA の圧電性は, 無機圧電体と比べると, その大きさが一桁以上小さい上に耐熱性 (ガラス点移転 60°C) にも劣る等の欠点を持つ. そこで我々は, 最近高分子構造体を改質することで, 注目を集めている超臨界二酸化炭素処理の条件を種々変え, それを最適化することで, 圧電性の向上を目指した. 更に, 得られた PLLA 膜中の高次構造を原子間力顕微鏡 (AFM) を用い, 観察した. その結果, 超臨界処理を施すことで, PLLA 膜中でもともと大きく発達している構造体が, 小さな構造体に変化し, より均一化していることが分かった. 一方, PLLA の圧電性の別の欠点は, モバイル機器に耐えうる 80°C 程度までの耐熱性に劣る点にある. ポリ乳酸のステレオコンプレックス (SC) 結晶は融点が PLLA より 50°C 以上も高いとされる. 高分子科学においては同一物

質群で融点が 50°C 前後も変化することは驚異的であり, 注目を集めている. ここで我々は, SC 結晶の先駆的な先人の報告を踏まえ, SC を含む PLLA フィルム (SC/PLLA film) を独自の方法で作成し, 力学的電气的特性を追及した. 得られた SC/PLLA film では, ヤング率の温度変化も, 圧電率の温度変化もはるかに少ないことを見出した. 即ちここで作成した SC/PLLA film は温度安定性に優れた材料であると言える. 以上の方法を組み合わせ, 非結晶領域を制御した高い圧電性を示す温度変化に安定な PLLA フィルムを具現化した. その圧電率は従来の 10 倍以上である. また, 非晶領域秩序の程度を制御することで, 透明性や柔軟性を失わないことも示した.

応用として, その特徴 (透明性, 柔軟性) を活かした高分子フィルムセンサーの試作を行った. この成果を ACTUATOR 2010 (Bremen, Germany) で発表した. 更にこれを踏まえ, ここではサイズフリーでソフトなフィルム型センサーの特徴を活かした開発を, 村田製作所, 三井化学と共同ですすめた. このフィルムセンサーは, 大きさをマイクロメートルからメートルまで, また形状もフィルム状, 板状のものや円筒状ものなど, 原理的に自由に作成できる. 更に, このフィルムセンサーの最大の特徴は伸びや縮みの変位や応力を検出するばかりでなく, ねじりや曲げを発生する変位や応力をも検出できることである. この特徴を最大限に活かし, 村田製作所は新たなヒューマン・マシンインターフェースとして, 2011 年 9 月に, 我々と共同で発表し, CEATEC JAPAN 2011 で展示公開した. ここで発表した製品は曲げや捻りの動きを感知し, TV などのリモコンに応用が可能な “Leaf Grip Remote Controller”, また位置検出に加え押圧力を検知できる次世代タッチパネル “Touch Pressure Pad” は, 朝日新聞の全国版をはじめ国内はもとより, 米国 CBS 放送, 英国 BBC 放送等により海外にも, 発信された.

## 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 11 件)

1) Y. Uehara, T. Fukumoto, Y. Kamimura, S. Kuroda, T. Kimura, M. Date, E. Fukada, and Y. Tajitsu, “Piezoelectric Characteristics of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) Film Oriented under Strong Magnetic Field”, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有), 50, 09ND02-4-1-09ND02-4-4 (2011).

2) T. Yoshida, K. Imoto, T. Nakai, R. Uwami, T. Kataoka, M. Inoue, T. Fukumoto, Y. Kamimura, A. Kato, and Y. Tajitsu,

“Piezoelectric Motion of Multilayer Film with Alternate Rows of Optical Isomers of Chiral Polymer Film”, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有), 50, 09ND13-1-09ND13-5 (2011).

3) 疋田賀大, 川辺弥生, 鈴木薫, 牧伸行, 村山隆嘉, 小野晃平, 山本一樹, 森井克典, 東野雄樹, 森田哲也, 田實佳郎, “カリウムアイオノマー配合フィルムの帯電防止性能とモルフォロジー”, 静電気学会誌, (査読有), 35, 2-7 (2011).

4) Y. Tajitsu, “Piezoelectric Properties of Ferroelectret”, Ferroelectrics, (査読有), 415, 57-66 (2011).

5) Y. Tajitsu, “Basic Study on Controlling Piezoelectric Motion of Chiral Polymeric Fiber”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, (査読有), 17, 1050-1055 (2010).

6) S. Itoh, M. Sawano, H. Hikawa, Y. Maeda, and Y. Tajitsu, “Fundamental Study of Piezoelectric Motion of Chiral Polymeric Fibers for Realizing Tubular-Type Polymeric Actuator for Large Macroscale Physical Object”, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有), 49, 09MD14-1-09MD14-5 (2010).

7) T. Yoshida, K. Imoto, K. Tahara, K. Naka, Y. Uehara, S. Kataoka, M. Date, E. Fukada, and Y. Tajitsu, “Piezoelectricity of Poly-L-Lactic Acid Composite Film with Stereocomplex of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide)”, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有), 49, 09MC11-1-09MC11-6 (2010).

8) M. Sawano, K. Tahara, Y. Orita, Y. Nakayama and Y. Tajitsu, “Fundamental study for new design of actuator using shear piezoelectricity of chiral polymer and the prototype device”, Polymer International, (査読有), 59, 365-370 (2010).

9) K. Imoto, M. Date, E. Fukada, K. Tahara, Y. Kamiyama, T. Yamakita, and Y. Tajitsu, “Piezoelectric Motion of Poly-L-Lactic Acid Film Improved by Supercritical CO<sub>2</sub> Treatment”, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有), 48, 09KE06-1-09KE06-4 (2009).

10) M. Nakayama, Y. Uenaka, S. Kataoka, Y. Oda, K. Yamamoto, and Y. Tajitsu, “Piezoelectricity of Ferroelectret Porous Polyethylene Thin Film”, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有), 48, 09KE05-1-09KE05-4 (2009).

11) Y. Tajitsu, “Basic Study of Controlling Piezoelectric Motion of Chiral Polymeric Fiber”, Ferroelectrics. (査読有), 389, 83-94 (2009).

[学会発表] (計 31 件)

1) 伊藤秀平, 河合巨貴, 永田高博, 山根央嗣, 大西克己, 犬塚雄介, 田實佳郎, “キラル高分子繊維センサ”, 平成 24 年電気学会全国大会, 2012 年 3 月 22 日, 広島工業大学 (広島)

2) T. Yoshida, A. Kato and Y. Tajitsu, “Multilayer Film with Alternate Rows of Optical Isomers of Poly-lactic acid Film”, ECO-MATES 2011, Hotel Hankyu Expopark (Osaka, Japan), 2011.11.20.

3) 高井恭平, 黒田慎太郎, 木下俊輔, 中嶋康人, 上村祐輝, 森田哲也, 高和宏行, 村木可苗, 守本雄, 築地光雄, 田實佳郎, “高分子固体における高い光弾性発現の計測とその応用”, 第 60 回高分子学会討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学 (岡山)

4) 東野雄樹, 中井隆晶, 伊藤秀平, 片岡拓也, 福本貴宏, 井上雅隆, 犬塚雄介, 大西克己, 田實佳郎, “環境対応材料高分子アクチュエータの開発”, 第 60 回高分子学会討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学 (岡山)

5) 吉田哲男, 中井隆晶, 加藤温子, 田實佳郎, “ポリ乳酸延伸フィルム積層体の圧電性に関する研究”, 第 35 回静電気学会全国大会, 2011 年 9 月 12 日, 東京理科大学 (東京)

6) 伊藤秀平, 河合巨貴, 永田高博, 山根央嗣, 田實佳郎, “圧電キラル高分子繊維センサ”, 平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会, 2011 年 9 月 9 日, 徳島文理大学 (徳島)

7) 中井隆晶, 東野雄樹, 伊藤秀平, 植原勇介, 片岡拓也, 福本貴宏, 井上雅隆, 犬塚雄介, 大西克己, 田實佳郎, “環境対応材料高分子アクチュエータの開発”, 第 21 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2011, 2011 年 9 月 9 日, 関西大学 (大阪)

8) 高井恭平, 黒田慎太郎, 木下俊輔, 中嶋康人, 上村祐輝, 森田哲也, 高和宏行, 村木可苗, 守本雄, 築地光雄, 田實佳郎, “高分子光弾性センサ”, 第 21 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2011, 2011 年 9 月 8 日, 関西大学 (大阪)

9) Y. Tajitsu, “Piezoelectric Polymer Actuator with Simple System to Realize The Rotatory Motion”, First international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, Pisa Univ. (Pisa, Italy), 2011.6.3.

10) 吉田哲男, 中井隆晶, 福本貴宏, 上村祐輝, 加藤温子, 田實佳郎, “ポリ乳酸フィルムの圧電性”, 第 60 回高分子学会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪国際会議場 (大阪)

11) 植原勇介, 木村恒久, 田實佳郎, “強磁場下での高分子の配向とその圧電性”, 平成 23 年電気学会全国大会, 2011 年 3 月 16 日, 大阪大学 (大阪)

12) 吉田哲夫, 東野雄樹, 高井恭平, 黒田慎

太郎, 伊藤秀平, 河合巨貴, 中井隆晶, 田實佳郎, “ステレオコンプレックスを含む高分子膜の圧電性”, 第 59 回高分子学会討論会, 2010 年 9 月 17 日, 北海道大学(札幌)

13) 妹尾利一, 伊達憲一, 牧伸行, 村山隆嘉, 森田哲也, 田實佳郎, “新規カリウムアイオノマーの物性”, 第 34 回静電気学会全国大会, 2010 年 9 月 14 日, 鳥取大学(鳥取)

14) 疋田賀大, 川辺弥生, 鈴木薫, 牧伸行, 村山隆嘉, 小野晃平, 山本一樹, 森井克典, 東野雄樹, 森田哲也, 田實佳郎, “カリウムアイオノマー配合フィルムの帯電防止性能とモルフォロジー”, 第 34 回静電気学会全国大会, 2010 年 9 月 14 日, 鳥取大学(鳥取)

15) 東野雄樹, 田實佳郎, “高分子のざり圧電性”, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館(神戸)

16) 中井淳平, 田實佳郎, “エレクトレットの物性”, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館(神戸)

17) 高井恭平, 田實佳郎, “高分子フィルムの正の圧電効果”, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館(神戸)

18) 黒田慎太郎, 田實佳郎, “高分子フィルムにおける膜厚方向の弾性率”, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館(神戸)

19) 河合巨貴, 田實佳郎, “高分子バイモルフ”, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館(神戸)

20) 植原勇介, 木村恒久, 田實佳郎, “磁場配向フィルムの構造と物性”, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館(神戸)

21) Y. Tajitsu, “Formation of Prototype “Finger” System Using Piezoelectric Chiral Polymer on Trial Basis”, ACTUATOR 2010, MESSE BREMEN(Bremen, Germany), 2010. 6. 20.

22) 吉田哲夫, 加藤亮, 植原勇介, 森田哲也, 片岡慎吾, 中山正俊, 仲恭平, 田原孔明, 田實佳郎, “ステレオコンプレックスを含んだポリ乳酸フィルムの圧電性”, 第 59 回高分子学会, 2010 年 5 月 26 日, パシフィコ横浜会議センター(横浜)

23) 黒田慎太郎, 中井淳平, 植原勇介, 小田悠介, 片岡慎吾, 上中康弘, 中山正俊, 山本健, 田實佳郎, “フェロエレクトレットの圧電性”, 平成 22 年電気学会全国大会, 2010 年 3 月 17 日, 明治大学(東京)

24) 田實佳郎, “キラル高分子の圧電運動とその応用”, 第 58 回高分子学会討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学(熊本)

25) 小田悠介, 上中康弘, 片岡慎吾, 中山正俊, 山本健, 田實佳郎, “cellular 構造を持つエレクトレットの圧電性”, 第 33 回静電気学会全国大会, 2009 年 9 月 10 日, 東京都市

大学(東京)

26) 森田哲也, 山本健, 田實佳郎, “光学フィルム用複素光弾性測定システム”, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館(神戸)

27) 小柳匡史, 山本健, 田實佳郎, “高分子膜中の空間電荷解析”, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館(神戸)

28) 小田悠介, 山本健, 田實佳郎, “高分子フィルムにおける厚み方向の圧電測定システム”, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館(神戸)

29) 折田善泰, 山本健, 田實佳郎, “高分子圧電膜における圧電振動のシミュレーション”, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館(神戸)

30) 片岡慎吾, 山本健, 田實佳郎, “高分子における AFM および PRM を用いた微小領域の圧電振動解析”, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館(神戸)

31) Y. Tajitsu, “Piezoelectricity Due to Space Charge at Ferroelectret”, International Membrane Meeting PERMEA 2009, Pyramida Hotel (Prague, Czech Republic), 2009. 7. 6.

[図書] (計 3 件)

1) 田實佳郎, “圧電性の測定, 基礎”, サイエンステクノロジー (査読無), 354-367(総ページ 436), 2010.

2) 田實佳郎, “圧電ポリマーアクチュエータ”, 田實佳郎, CMC (査読無), 107-123(総ページ 339), 2010.

3) Y. Tajitsu, “Biomedical applications of electroactive polymer actuators”, Wiley book (査読無), 357-368(総ページ), 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: アクチュエータ及びアクチュエータの駆動方法

発明者: 田實佳郎

権利者: 関西大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-199650

出願年月日: 2011. 9. 13

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 高分子圧電材料, およびその製造方法

発明者: 吉田光伸, 田實佳郎他

権利者: 三井化学, 関西大学

種類: 特許

番号: 特許第 4934235

取得年月日：2012.2.24  
国内外の別：国内

[その他]

報道関連情報

<掲載新聞>

■9月22日

日経新聞 39面 (京滋面)

日刊工業新聞 10面

電波新聞 2面

産経新聞 8面

京都新聞 13面

読売新聞 10面

■9月27日

朝日新聞 7面

<テレビ>

■9月27日 日本テレビ「スッキリ！」

<海外メディア>

米国 CBS News 5 October 2011

英国 BBC News 14 October 2011

<インターネットTV>

DIGINFO TV

日本語版 21 October 2011

英語版 26 October 2011

<開発品展示発表>

最先端 IT エレクトロニクス総合展示 CEATEC  
JAPAN 2011, 幕張メッセ, 10月4日-8日,  
村田製作所 (リーフグリップリモコン, タッ  
チプレッシャーパッド)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田實佳郎 (TAJITSU YOSHIRO)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：00282236

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：