

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410220

研究課題名(和文)ポリビニルアルコール系高性能エネルギー変換材料の開発

研究課題名(英文)Development of high performance energy conversion material based on poly(vinyl alcohol)

研究代表者

塩谷 正俊(Shioya, Masatoshi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10196363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：耐熱性に優れ、弾性率が高く、膨潤エネルギーが著しく大きいなど、従来のポリマーゲルには見られない性質を有する高性能なケモメカニカル材料をPVAをベースにして開発した。この材料で作製したフィルムは、溶媒が僅かに付着した平板上でジャンプを繰り返すという特徴的な現象を示す。この材料のエネルギー変換機構、構造、最適調製条件などを検討した。

研究成果の概要(英文)：A high performance energy conversion material has been developed based on poly(vinyl alcohol). This material shows a high heat resistance, a high elastic modulus and an extraordinary large swelling energy, which had not been realized for ordinary polymer gels. The film of this material jumps on a plate wiped with a cloth wetted with a solvent. The energy conversion mechanism, structure and optimum preparation conditions of this material have been investigated.

研究分野：高分子材料及び炭素材料の構造及び物性

キーワード：エネルギー変換 膨潤 ポリビニルアルコール ヨウ素

### 1. 研究開始当初の背景

化学的エネルギーを機械的エネルギーに変換するケモメカニカル材料は、センサー、アクチュエーター、エネルギー変換システムなど様々な分野で利用される重要な材料であり、高性能化を目指した研究開発が活発に進められている。本研究では、溶媒が僅かに付着した平板上でヨウ素処理ポリビニルアルコール (PVA) フィルムがジャンプを繰り返す現象に着目し、この材料によるエネルギー変換について検討した。

### 2. 研究の目的

ヨウ素処理 PVA の膨潤・脱膨潤によるエネルギー変換特性を高性能化することを目的として、この材料のエネルギー変換機構、構造、最適処理条件などについて検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料

PVA フィルムをヨウ素と共にガラス容器に入れて減圧した後、100 の温度で熱処理してヨウ素処理 PVA フィルムを作製した。所定の荷重を付加した PVA 繊維をヨウ素と共にガラス容器に入れて減圧した後、100 の温度で熱処理してヨウ素処理 PVA 繊維を作製した。

出発 PVA の分子量及びケン化度並びにヨウ素処理時間を様々に変化させたヨウ素処理 PVA フィルム及び繊維を作製し、処理条件がヨウ素処理 PVA の構造及びエネルギー変換特性に及ぼす影響を検討した。

#### (2) 測定

赤外線吸収スペクトルの測定、広角 X 線回折、小角 X 線散乱、X 線透過率測定、示差熱分析、熱重量分析、密度測定、3 点曲げ試験などによって、ヨウ素処理 PVA の分子構造、高次構造、残留ヨウ素量、熱的性質、力学的性質を調べた。

ヨウ素処理 PVA 繊維がメタノールを吸収するときの寸法変化を測定した。メタノール飽和蒸気中で膨潤させたヨウ素処理 PVA 繊維を長さが変化しないように把持し、その状態からメタノールを除去したときに生じる収縮力を測定した。これらの結果から膨潤エネルギーを求めた。ヨウ素処理 PVA をメタノールに浸漬したときの体積及び質量の変化からパラメータを求めた。

ヨウ素処理 PVA フィルムに格子状にマーカーを付け、ジャンプする様子を上部からビデオカメラで撮影した。マーカーの位置の変化からこのフィルムがジャンプに至るまでの変形過程を解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) フィルムがジャンプする機構

溶媒が僅かに付着した平板上でヨウ素処理 PVA フィルムがジャンプする様子を図 1 に示す。この動画をの Supplementary movie に掲示した。一辺の長さ 2 cm のフィルムは

高さ 13 cm 程度のジャンプを繰り返した。

ヨウ素処理 PVA は溶媒蒸気を吸収すると体積が増加し、この状態から溶媒が蒸発すると元の体積に戻る。図 2 の最も左の状態では、フィルムの上面が選択的に膨潤しており、上下面の長さの差によって上に凸の形状に変形している。この状態からフィルムの上面で脱膨潤が進行し、下面では平板からの溶媒蒸気によって膨潤が進行し、最終的にはフィルムは下に凸の形状に変化する。この変化の過程において、フィルムの周縁部は中央部に比べて平板に近いことにより速く膨潤し、図 2 の左から 2 及び 3 番目の状態に見られる褶曲が生じる。この形状から下に凸の形状への変化は座屈を伴う急激な変化となる。このときフィルム中央部が平板を打ち、その反動でフィルムがジャンプする。

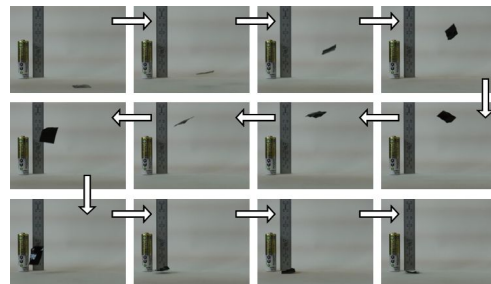


図 1 ヨウ素処理 PVA フィルムのジャンプ。左手には寸法の比較のために単 3 電池と定規を置いた。

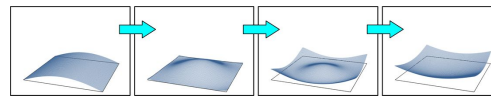


図 2 ヨウ素処理 PVA フィルムがジャンプするときの変形挙動。

ジャンプに十分なエネルギーがフィルムに蓄積される理由は、図 2 の最も左の状態から座屈するまでの時間が十分に長いことにより、これはフィルムの弾性率が高いことによってもたらされる。また、ポリマーが変形するときには粘弾性によるエネルギーの散逸を伴うが、このフィルムではそれが小さいためにひずみエネルギーが効率的に運動エネルギーに変換され、このこともジャンプを可能にしている。通常のポリマーが膨潤すると弾性率が大幅に低下し、更に粘性の寄与も大きくなるので、これらの点はヨウ素処理 PVA フィルムの特異的な性質であると言える。

#### (2) 膨潤特性

ヨウ素処理 PVA 繊維の脱膨潤時に発生する応力は 59 MPa であり、膨潤時に発生する伸びひずみは 4.4%であった。これらの値から計算される膨潤のエネルギー密度は、単位体積当たり  $1.3 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$  であり、単位質量当たり  $9.6 \times 10^2 \text{ J kg}^{-1}$  である。ポリマーゲルについてこれまでに報告されている膨潤応力

は 1 MPa のオーダーである( )。ポリマーゲルに比べるとヨウ素処理 PVA の膨潤応力及びエネルギー密度は著しく大きい。ヨウ素処理 PVA と他のシステムや材料の動作性能を図 3 に比較した。

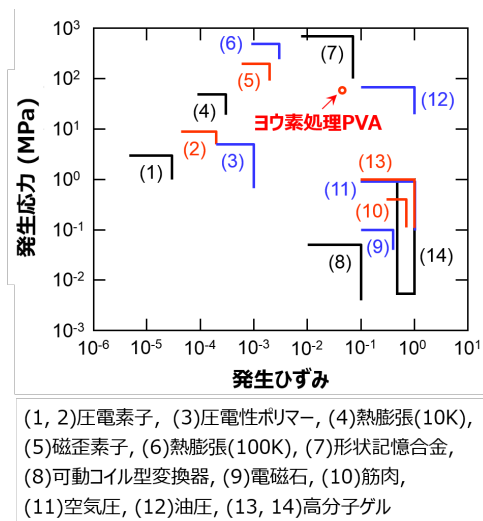


図 3 ヨウ素処理 PVA と他のシステムや材料の動作特性の比較 ( )

膨潤するときのギブスエネルギーの変化は混合によるエネルギー変化 ( $G_{mix}$ ) とひずみによるエネルギー変化 ( $G_{strain}$ ) の和 ( $G_{mix} + G_{strain}$ ) であり、この値が負になる場合に膨潤が起こる。 $G_{strain} > 0$  であるので、膨潤が起こるためには  $G_{mix} < 0$  かつ  $|G_{mix}| > |G_{strain}|$  であることが必要である。この条件が成立する場合には膨潤が進み、ポリマー内部とポリマー外部における溶媒の化学ポテンシャルが等しくなったときに膨潤平衡に達する。系から取り出すことの出来る機械的エネルギーの最大値は、膨潤平衡における  $-(G_{mix} + G_{strain})$  の値である。

$G_{mix}$  は Flory-Huggins の式で表わされる。また、ゴム弾性を示す通常のポリマーゲルでは  $G_{strain}$  はエントロピー力に起因し、この場合の膨潤平衡は Flory-Rehner の式で表わされる。一方、ヨウ素処理 PVA は後述する弾性率の温度変化から、室温ではガラス状態にあることがわかる。この場合の  $G_{strain}$  はエネルギー力に起因する。この点がヨウ素処理 PVA の膨潤挙動が通常のポリマーゲルと最も異なる点である。

$G_{strain}$  がエネルギー力に起因する場合には、弾性率が高いと膨潤平衡に達したときの膨潤度が低く、膨潤エネルギーも小さい。これに反してヨウ素処理 PVA の膨潤エネルギーが著しく大きい理由は、この物質の溶媒に対するパラメータが絶対値が極めて大きい負の値を取っていることにある。

### (3) ヨウ素処理条件

ヨウ素処理 PVA のメタノールに対する パ

ラメータをヨウ素処理時間に対して図 4 に示す。ヨウ素処理時間が約 20 時間のときにパラメータが極小を示しており、膨潤性能の高いヨウ素処理 PVA を得るためにはこの程度のヨウ素処理を施すことが最適であると結論される。

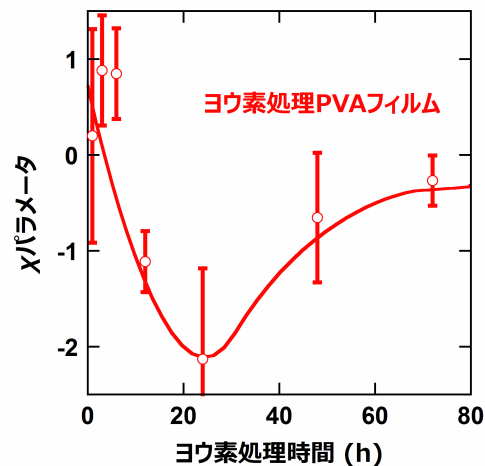


図 4 ヨウ素処理 PVA のメタノールに対するパラメータとヨウ素処理時間の関係。

### (4) 熱的性質及び力学的性質

図 5 に PVA フィルム及びヨウ素処理 PVA フィルムについての曲げ弾性率の温度依存性を示す。出発 PVA のガラス転移温度は約 40 であり、この温度で PVA フィルムの曲げ弾性率は著しい低下を示す。ヨウ素処理 PVA フィルムは曲げ弾性率の温度による変化が著しく小さい。高温におけるヨウ素処理 PVA フィルムの曲げ弾性率の増加は残留ヨウ素による脱水反応の進行によるものである。

図 6 に PVA フィルム及びヨウ素処理 PVA フィルムについての熱重量分析の結果を示す。ヨウ素処理 PVA フィルムは PVA フィルムに比べて高温における質量減少が著しく小さい。これらの特性は従来のポリマーゲルには見られない優れた性質である。

### (5) 総括

本研究では、ヨウ素処理 PVA を採り上げ、フィルムがジャンプする機構、膨潤機構、膨潤特性、構造、最適処理条件などについて検討した。本研究で得られた知見に基づき、同様の特質を持つポリマーを模索することによって、従来のポリマーゲルにはない高い耐熱性や優れた力学特性を有し、かつ極めて高性能なケモメカニカル材料を見出すことが出来ると期待される。

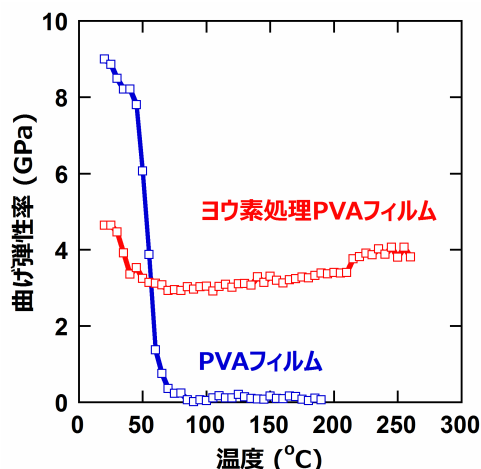


図5 PVAフィルム及びヨウ素処理PVAフィルムの曲げ弾性率の温度依存性。

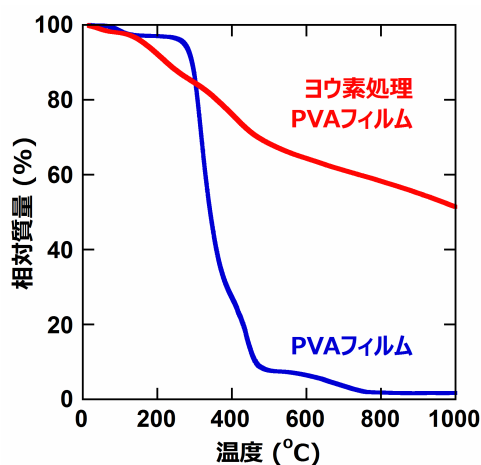


図6 PVAフィルム及びヨウ素処理PVAフィルムの昇温過程における質量変化。

<引用文献>

T. Takamura, K. Nozawa, Y. Sugimoto, M. Shioya, "Extraordinarily large swelling energy of iodine-treated poly(vinyl alcohol) demonstrated by jump of a film.", J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 52, pp.1357-1365, 2014, doi: 10.1002/polb.23570.

C. Kiyong, K. J. Kim, "Polyacrylonitrile linear actuators: Chemomechanical and electro-chemomechanical properties", Sensor and Actuators. A 126, pp.165-172, 2006.

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2件)

T. Takamura, K. Nozawa, Y. Sugimoto, M. Shioya, "Extraordinarily large swelling energy of iodine-treated poly(vinyl alcohol) demonstrated by jump of a film.", J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 52, pp.1357-1365, 2014, doi: 10.1002/polb.23570, 査読有.

S. Maruta, M. Koyama, H. Ikegami, M. Shioya, "Structure Change of Iodine-treated Poly(vinyl alcohol) by Swelling", Photon Factory Activity Report 2014 #32 B (BL-6A/2014G141), 2014, 査読なし.

〔学会発表〕(計3件)

丸田真也, 高村達郎, 野澤和也, 森岡優介, 杉本慶喜, 塩谷正俊, "ヨウ素処理ポリビニルアルコールの膨潤挙動", 繊維学会, 2015年6月12日, タワーホール船堀(東京, 江戸川区).

池上裕基, 加藤貴志, 塩谷正俊, "酸化グラフェンの添加によるポリビニルアルコール系およびフェノール樹脂系炭素の配向制御", 繊維学会, 2014年6月12日, タワーホール船堀(東京, 江戸川区).

M. Shioya, "Poly(vinyl alcohol)-based carbon and precursor material", East Asian Carbon Symposium, Japan Society for the Promotion of Science 117 committee, November 14, 2013, AIST Tokyo Waterfront (Koto-ku, Tokyo).

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩谷 正俊 (Shioya Masatoshi)

東京工業大学・大学院理工学研究科

・准教授

研究者番号: 10196363