

平成 21 年 4 月 23 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18550112  
 研究課題名（和文）  
 らせん高分子の本来の圧電特性を引き出す秩序創成法の追及とその機能化  
 研究課題名（英文）  
 Piezoelectricity of Chiral Polymer and its Application  
 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

## 研究成果の概要：

キラル高分子の一種であるポリ(L-乳酸)(PLLA)を用い、様々な試行錯誤を繰り返しながら、高次構造制御を試み、その圧電性に及ぼす因子解析を行った。その結果低温高圧力法を PLLA に適用することにより、高度に構造制御され従来の圧電率を凌駕する膜を得た。得られた繊維試料を用い、圧電高分子繊維アクチュエータのプロトタイプ実験を行い、その可能性を示した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	600,000	4,200,000

## 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

キラル高分子結晶の圧電性は、ヘリカルキラリティな分子鎖の協同的なずり変形により、そのキラル分子に付随する双極子が変位し発生する分極変化に基づく。しかしながら、キラル高分子は他の結晶性高分子と同様、単結晶は得られず、固体状態では複雑な高次構造を示す。従って、結晶物理学的に予測される物性をマクロな系で具現化した例はほとんど報告されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、キラル高分子結晶の圧電性に注目し、フィルムなどマクロな系全体で大きな圧電性の発現を目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) キラル高分子試料の高度な秩序構造制御法を追及し、圧電性との関連を解析した。特に、キラル高分子のモデル物質として L 型ポリ乳酸(PLLA)膜を取り挙げ、得られた高圧電性発現に関する知見に基づき、その高圧電

性を計った。更に、高圧電性繊維の作成を行った。

(2) PLLA 繊維を利用した soft actuator 素子のプロトタイプを試作し、その機能性を具体的に評価し、今後解決すべき問題点を抽出した。

#### 4. 研究成果

特筆すべき成果は「世界に先駆けずり圧電性に起因する曲げ運動の実現と特異なアクチュエータ素子のコンセプトを提案し、実証した」ことにある。この成果は本課題申請に直接関わる key technology であるが、これを含め主な研究成果を以下にまとめる。

##### (1) キラル高分子試料の高度な秩序構造制御法の確立

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 CO<sub>2</sub> 処理を、PLLA に施すことで、圧電性の向上を計れる高次構造の解明を目指した。圧電性 PLLA 膜の超臨界処理は以下の手順で行った。始めに、液体 CO<sub>2</sub> を加圧ポンプにより、PLLA 膜を予め静置した容器に充填し、高圧にし、容器内を超臨界状態にする。様々な温度、圧力で超臨界 CO<sub>2</sub> 処理を行い、その高次構造と圧電性の相関を追及した。特に、未処理の PLLA の圧電  $e$  定数  $11.6 \text{ mC/m}^2$  に対して、 $80^\circ\text{C}$  で超臨界処理を施すと  $21.9 \text{ mC/m}^2$  のように 2 倍近くまで向上した。しかしながら、超臨界処理の温度が高温になるに従って圧電率が減少している。これらの超臨界処理した PLLA の高次構造の変化を、偏光顕微鏡(POM)と原子間力顕微鏡(AFM)で観察を行った。POM 写真では超臨界処理による大きな変化を見出せなかったが、AFM では大きな違いが現れた。超臨界処理を施す前の PLLA 膜で大きく発達している構造体が、超臨界処理を施すことで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。一般に高分子膜におけるマクロな圧電特性は非晶部の構造(分子鎖の状態)がその性質を決めることが多いが、以上の結果は結晶・非晶のモルフロジーが、マクロな圧電性を発現する理想的な状態に近づいているとの結論を導く。言い換えれば、圧電率の超臨界 CO<sub>2</sub> 処理による上昇は、外から与えた歪が有効に加わる構造体に改善さ

れたことで、マクロに発生する分極量が大きくなったためであると言える。

##### (2) PLLA 繊維を利用した soft actuator 素子のプロトタイプの試作

一軸配向したらせん高分子の場合、その対称性は点群  $D_\infty$  となり、配向軸を 3 軸とし、印加電界  $E_i$ 、誘起ずり歪  $s_j$ 、圧電率  $d_{ij}$  として  $s_4 = d_{14}E_1$ 、 $s_5 = d_{25}E_2$  となる。即ち、膜に  $E_1$  のような電界を印加することは可能であるが、誘起される歪が「ずり歪」である以上、アクチュエータとして必要な曲げ運動にはならない。そこで我々は「繊維を用いることで、誘起ずり歪を曲げ運動に変換する」ことを考案した。この場合、電界を繊維軸に垂直に印加しなくてはならない。そこで、我々は、新たな楕型電極を、繊維表面に蒸着した。この電極に、位相が逆な交流電圧を印加することで、繊維軸に垂直な電界が発生する。この印加電界はずり歪を、逆圧電効果により、局所的(電極下のみ)に誘起する。そして、この局所的なずり歪が、最終的に、繊維全体の曲げ変形を引き起こす。ここで、我々は、高圧電性を計った PLLA 繊維を用い、制御電界により駆動するモデルを試作した。

ここで強調しておきたいことは、PLLA 繊維におけるずり圧電性の発現には、無機圧電体に必須な poling 処理(自発分極を揃えるため高電界を印加; fiber 状の場合困難; 圧電性が経時変化で低下する欠点有)が、不要である。この特長を踏まえ PLLA 繊維の逆ずり圧電性を利用した繊維型の圧電 actuator を目指した。また、この実験のために以前から開発してきた PLLA 繊維用圧電測定システムの精度を向上させたものを開発した。本システムは laser と分轄フォトダイオードと高速 CCD を利用し、PLLA 繊維の先端の位置を計測するものである。分解能は  $3\mu\text{m}$  である。更に PLLA 繊維に、逆圧電性によるずり歪を効率よく発生させる電極を新たに考案し、その形成法を確立した。その結果、数 V の交流の電圧を PLLA 繊維に印加するとずり圧電性のために繊維の先端を振れさせることが実現できた。これらの結果は、PLLA のずり圧電を利用し、非常に大きな振幅(運動)を実現できることを示す。そこで、これらの研究成果を基に、soft で minute な試料、例えば

biological cells のための **pincette** を, PLLA 繊維を利用し, 作製することを試みた. **pincette** の動きは, 掴むことと, そしてそれを引き出すことに分けられる. そこで, これらの動きの具現化を PLLA 圧電繊維を用いることで, 目指した. はじめに, PLLA 繊維に交流低周波電界を印加し, **bead** などの微小物を掴むこと, 放したりすることを繰り返す実験を試み, その動作の再現性を従来より飛躍的に高める工夫の一つとして, 電極形成の試行錯誤を重ねた. その結果を基に, 今回得られた圧電性の高い PLLA 繊維を用いた場合, 従来に比べ再現性よくうまく掴む動作をくり返すことが出来るようになった. その後, 更に, その掴んだ **bead** などをセルから引き出すことにも挑戦し, その確度を高めることができた. この繊維型機能素子(プロトタイプ)の試作は成果は海外, 例えば 2008 年夏の 9th European Conference on Applications of Polar Dielectrics(Roma)などで評価され, **award** を得た.

しかし, 実際に具現化した繊維型の圧電 actuator は一方向の単純な動きしかできない限定モデルである. 実用化のためには, より複雑な運動が低電圧でできるように, より高い圧電率を示すキラル高分子の作成法の確立, 更にその機能を最適化するシステム設計が必要である. 今後研究を更に進め, これらの点の解決を計っていきたい.

## 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 21 件)

1) J. Takarada, K. Imoto, K. Yamamoto, M. Date, Ei. Fukuda, Y. Tajitsu, Vibration Control of Piezoelectric PZT Ceramics Using Negative Capacitance, Jpn. J. Appl. Phys, 47, 7698-7701, (2008)、査読有  
2) M. Honda, M. Sawano, Y. Uenaka, K. Morii, K. Yamamoto, Y. Tajitsu, Electrically Controlled Piezoelectric Motion of Piezoelectric Chiral Polymeric Fibers, Jpn. J. Appl. Phys, 47, 7642-7645, (2008)、査読有

3) Y. Tajitsu, Piezoelectricity of Chiral Polymeric Fiber and Its Application in Biomedical Engineering, IEEE Transactions of Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 55, 1000-1008, (2008)、査読有

4) Y. Tajitsu, K. Fukuda, T. Takaki, High Ionic Conductivity of Transparent Film of Hydroxapatite and Polyvinyl Alcohol Nanocomposite, Macromolecular Symposia, 268, 14-18, (2008)、査読有

5) M. Honda, K. Hayashi, K. Morii, S. Kawai, Y. Morimoto, Y. Tajitsu, Piezoelectricity of Chiral Polymeric Fibers, Jpn. J. Appl. Phys, 46, 7122-7124, (2007)、査読有

6) J. Takarada, K. Tahara, K. Imoto, M. Date, E. Fukada, K. Yamamoto, Y. Tajitsu, Basic Study of Control of Soft and Hard Piezoelectric Materials Using Different Types of Negative-Capacitance Circuits, Jpn. J. Appl. Phys, 46, 7053-7057, (2007)、査読有

7) 牧伸行, 張翔, 守本雄, 田實佳郎, カリウムアイオノマーの非線形誘電スペクトル, 静電気学会誌, 31, 2-7, (2007)、査読有

8) 築地光雄, 高和宏行, 田實佳郎, 光学フィルム用・光弾性定数測定システムの開発, 精密学会誌, 73, 253-258, (2007)、査読有

9) N. Maki, Y. Tajitsu, H. Sasaki, Development of a Packaging Material Using Antistatic Ionomers. Part 2, Packag. Technol. Sci, 20, 309-313, (2007)、査読有

10) Y. Tajitsu, K. Tahara, H. Ueda, K. Imoto, M. Date, E. Fukada, Basic Studies of Elasticity Control of Lead Zirconate Titanate (PZT) Ceramic and its Application to Noise Interception Technology, Ferroelectrics, 351, 43-50, (2007)、査読有

11) T. Nakiri, Y. Kawachi, M. Honda, K. Imoto, T. Yamakita, Y. Tajitsu, Development of Electric Wire Using Biodegradable Polymer, IEEE Transactions on Industry Applications, 43, 1069-1074, (2007)、査読有

- 12) Y. Tajitsu, H. Ueda, K. Imoto, K. Imoto, M. Date, E. Fukada, Basic Studies of Application of Piezoelectric Lead Zirconate Titanate (PZT) to Sound Shielding Technology, *Ferroelectrics*, 348, 1-6, (2007)、査読有
- 13) 田實佳郎、光学機能フィルムのための光弾性定数、月間ディスプレイ、13-6、43-47、(2007)、査読無
- 14) M. Tsukiji, H. Kowa, K. Muraki, N. Ueda, K. Imoto, M. Kanasaki, K. Tahara, K. Morii, Y. Tajitsu, Measurement System for Very Small Photoelastic Constant of Polymer Films, *Macromolecular Symposia*, 242, 235-240, (2006)、査読有
- 15) Y. Tajitsu, Development of the Electric Control Catheter and Tweezers for Thrombosis Sample in Blood Vessels Using Piezoelectric Polymeric Fibres, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 907-913, (2006)、査読有
- 16) M. Tsukiji, H. Kowa, K. Muraki, N. Ueda, K. Morii, M. Honda, Y. Tajitsu, Accurate Measurement of Light Modulation Properties of Piezoelectric Polymer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 7531-7534, (2006)、査読有
- 17) K. Tahara, H. Ueda, J. Takarada, K. Imoto, K. Yamamoto, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, Lead Zirconate Titanate (PZT) Materials using Negative-Capacitance Circuits to Sound Shielding Technology, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 7422-7425, (2006)、査読有
- 18) 牧伸行、小林俊、伊多波健、金崎雅義、田實佳郎、カリウムアイオノマーの誘電緩和現象、*静電気学会誌*、30、134-139、(2006)、査読有
- 19) 名切卓男、川地勇貴、本田雅大、井元健二、山北隆征、田實佳郎、生分解性高分子材料ポリ乳酸の電線絶縁への適用に関する基礎的検討、*静電気学会誌*、30、95-100、(2006)、査読有
- 20) 田實佳郎、螺旋高分子としてのポリ乳酸膜の旋光性・圧電性、*光アライアンス*、17-4、18-21、(2006)、査読無
- 21) 田實佳郎、ポリ乳酸の機能化を見据えて、

ECO INDUSTRY、2、5-14、(2006)、査読無

[学会発表] (計 43 件)

- 1) 中山正俊、片岡慎吾、山本健、田實佳郎、キラル高分子の圧電性、第 57 回高分子学会討論会 (大阪)、(2008)
- 2) 森井克典、森田哲也、山本健、田實佳郎、高分子の光弾性評価、高和宏行、村木可苗、守本雄、築地光雄、井元健二、第 57 回高分子学会討論会 (大阪)、(2008)
- 3) 上中康弘、山本健、田實佳郎、絶対リタレーション測定法のプラスチック工業製品への応用、第 54 回高分子研究発表会 (神戸)、(2008)
- 4) 中山正俊、山本健、田實佳郎、微小領域のピエゾ特性の解析法の確立、第 54 回高分子研究発表会 (神戸)、(2008)
- 5) 澤野道也、山本健、田實佳郎、圧電体シミュレーションのソフトマターへの適用、第 54 回高分子研究発表会 (神戸)、(2008)
- 6) 山本一樹、森井克典、山本健、田實佳郎、三春憲治、鈴木薫、牧伸行、カリウムアイオノマーの非帯電性に関する解析シミュレーション、第 17 回日本包装学会 (神戸)、(2008)
- 7) 本田雅大、澤野道也、上中康弘、森井克典、田實佳郎、キラル高分子繊維の圧電運動制御、第 25 回強誘電体応用会議 (京都)、(2008)
- 8) 宝田隼、井元健二、山本健、伊達宗宏、深田栄一、田實佳郎、負性容量回路を利用した圧電体の振動制御、第 25 回強誘電体応用会議 (京都)、(2008)
- 9) 本田雅大、山本健、田實佳郎、キラル高分子の圧電曲げ振動、平成 20 年電気学会全国大会 (福岡)、(2008)
- 10) Y. Tajitsu, Basic Study of Controlling Piezoelectric Motion of Chiral Polymeric Fiber (II), 13th International Symposium on Electrets (ISE13), Tokyo, Japan, (2008).
- 11) Y. Tajitsu, Basic Study of Controlling Piezoelectric Motion of Chiral Polymeric Fiber, 9th European Conference on Applications of Polar Dielectrics, August, Roma, (2008)
- 12) 田原孔明、中山正俊、仲恭平、山本健、田實佳郎、ポリ乳酸とそのステレオコンプレ

ックスを含んだフィルムの物性、平成 19 年度繊維学会秋季研究発表会(京都)、(2007)

13) 牧伸行、田實佳郎、エチレン系カリウムアイオノマーの電荷挙動解析、第 56 回高分子学会討論会(名古屋)、(2007)

14) 田實佳郎、キラル高分子繊維の圧電性とその応用、第 56 回高分子学会討論会(名古屋)、(2007)

15) 中山正俊、仲恭平、田原孔明、山本健、田實佳郎、武内良三、ステレオコンプレックスを含んだポリ乳酸フィルムの基礎物性と構造、第 56 回高分子学会討論会(名古屋)、(2007)

16) 森井克典、上中康弘、山本健、田實佳郎、井元健二、高和宏行、守本雄、村木可苗、築地光雄、簡便な高分子配向解析装置の提案、第 56 回高分子学会討論会(名古屋)、(2007)

17) 本田雅大、山本健、田實佳郎、圧電高分子の基礎特性とその応用電気基礎、2007 年電気学会基礎・材料・共通部門大会(大阪)、(2007)

18) 森井克典、山本健、井元健二、高和宏行、守本雄、村木可苗、築地光雄、田實佳郎、特異な複屈折測定による高分子の配向解析法の確立、第 53 回高分子研究発表会(神戸)、(2007)

19) 宝田隼、田原孔明、山本健、井元健二、伊達宗宏、深田栄一、田實佳郎、圧電高分子の弾性率制御、第 53 回高分子研究発表会(神戸)、(2007)

20) 本田雅大、松原俊文、林和人、川合修司、守本雄、田實佳郎、キラル高分子繊維の圧電性とその応用、強誘電体応用会議第 24 回強誘電体応用会議(京都)、(2007)

21) 宝田隼、田原孔明、井元健二、山本健、伊達宗宏、深田栄一、田實佳郎、異なる負性容量回路を利用した soft&hard matter の弾性率制御、強誘電体応用会議第 24 回強誘電体応用会議(京都)、(2007)

22) 守本雄、林和人、本田雅大、宝田隼、仲恭平、松原俊文、井元健二、田實佳郎、高分子繊維の圧電性、高分子学会第 56 回高分子学会年次大会(京都)、(2007)

23) 築地光雄、高和宏行、村木可苗、井元健二、森井克典、田原孔明、田實佳郎、光学フィルムのための光弾性測定、高分子学会第 56

回高分子学会年次大会(京都)、(2007)

24) 名切卓男、田實佳郎、生分解性高分子絶縁電線の開発、平成 19 年電気学会全国大会(富山)、(2007)

25) Y. Tajitsu、Basic Study on Application of Piezoelectric Chiral Polymeric Fibers to Electrically Control Catheter and Tweezers、16th International Symposium on the Application of Ferroelectrics (ISAF2007)、Nara、Japan、(2007)

26) J. Takarada、K. Tahara、H. Ueda、K. Imoto、K. Yamamoto、M. Date、E. Fukada、Y. Tajitsu、Basic Studies of Elasticity Control of Lead Zirconate Titanate (PZT) Ceramic and its Application to Noise Interception Technology、16th International Symposium on the Application of Ferroelectrics (ISAF2007)、Nara、Japan、(2007)

27) Y. Tajitsu、K. Fukuda、T. Takaki、Large Ion-conductivity of Transparent Film of Hydroxyapatite and Polyvinyl Alcohol Nanocomposite、Advanced Polymer Materials for Photonics and Electronics、Prague、Czech Republic、(2007)

28) 田實佳郎、守本雄、高和宏行、川畑州一、大河内浩樹、ロールプレイング型教育システムを活かした理科教育指導法、日本教育工学会全国大会(大阪)、(2006)

29) 田實佳郎、守本雄、本田雅大、田原孔明、高和宏行、ロールプレイング型教育システムの数学領域への展開、日本教育工学会全国大会(大阪)、(2006)

30) 築地光雄、高和宏行、村木可苗、井元健二、本田雅大、田原孔明、守本雄、田實佳郎、光学フィルム用微小光弾性測定装置、第 56 回高分子討論会(富山)、(2006)

31) 本田雅大、林和人、金崎雅義、守本雄、田實佳郎、キラル高分子繊維の圧電性評価、第 30 回静電気学会全国大会(大阪)、(2006)

32) 田原孔明、上田裕章、井元健二、伊達宗宏、深田栄一、田實佳郎、PZT セラミックスの圧電性に基づく弾性波遮断、第 30 回静電気学会全国大会(大阪)、(2006)

33) 牧伸行、張翔、守本雄、田實佳郎、カリウムアイオノマーの非線形誘電スペクトル、第 30 回静電気学会全国大会(大阪)、(2006)

34) 井元健二、伊達宗宏、深田栄一、上田裕章、守本雄、田實佳郎、負性容量回路を利用したPZTセラミックスによる超音波域における弾性波遮断(II)、強誘電体応用会議第23回強誘電体応用会議(京都)、(2006)

35) 築地光雄、高和宏行、村木可苗、田實佳郎、圧電性高分子膜における光変調性の測定、強誘電体応用会議第23回強誘電体応用会議(京都)、(2006)

36) 築地光雄、高和宏行、村木可苗、井元健二、金崎雅義、田實佳郎、小さい光弾性定数を持つ高分子フィルムのための評価法の提案(III)、第55回高分子学会年次大会(名古屋)、(2006)

37) 牧伸行、張翔、守本雄、田實佳郎、帯電防止アイオノマーの包装材料への応用高分子学会、第55回高分子学会年次大会(名古屋)、(2006)

38) Y. Tajitsu, Piezoelectricity of Bridgeable Polymer Fiber Charged by Corona Discharge, International Symposium on Electrostatics in Okinawa, Japan, (2008)、平成18年電気学会全国大会(横浜)、(2006)

39) Y. Tajitsu, K. Tahara, H. Ueda, K. Imoto, M. Date, E. Fukada, Basic Studies of Elasticity Control of Lead Zirconate Titanate (PZT) Ceramic and its Application to Noise Interception Technology, 8th European Conference on Applications of Polar Dielectrics, Metz, France, (2006)

40) Y. Tajitsu, H. Ueda, K. Imoto, K. Imoto, M. Date, E. Fukada, Basic Studies of Application of Piezoelectric Lead Zirconate Titanate (PZT) to Sound Shielding Technology, 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Tsukuba, Japan, (2006)

41) M. Tsukiji, H. Kowa, K. Muraki, N. Ueda, K. Imoto, M. Kanasaki, K. Tahara, K. Morii, Y. Tajitsu, Measurement System for Very Small Photoelastic Constant of Polymer Films, 14th POLYCHAR World Forum on Advanced Materials, Nara, Japan, (2006)

42) Y. Tajitsu, Polymer Piezoelectric Actuator, ICAT MEETING (International Center for Actuators and Transducers), Penn

State, USA, (2006)

43) Y. Tajitsu, Soft Actuator Using Piezoelectric Polymeric Fibers, 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, (2006)

[図書] (計4件)

1) 田實佳郎、強誘電体材料の応用技術、第3章、CMC、(2008)

2) 田實佳郎、圧電材料の基礎と最新応用、第1編第5章、CMC、(2008)

3) 田實佳郎、ポリ乳酸の高機能化と成形加工技術、第2章第4節、技術協会、(2007)

4) 田實佳郎、バイオベースマテリアルの新展開、第3編第4章、CMC、(2007)

## 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