

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 10日現在

機関番号：11501  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760085  
 研究課題名（和文） 革新的ナノクレイ配向制御手法の開発と高性能高分子アクチュエータ素子の創成  
 研究課題名（英文） Nano-clay orientation meyhod and polymer actuator element creation  
  
 研究代表者  
 村澤 剛（MURASAWA GO）  
 山形大学大学院・理工学研究科・准教授  
 研究者番号：90348467

## 研究成果の概要（和文）：

提案した濃度コントロールキャスト法により、ナノ Clay/PVDF フィルムを作成し、得られた素子に対して X 線構造解析を行った。この結果、驚くべきことに、ナノ Clay を添加していない PVDF フィルムまでもベータ結晶構造化している事が分かった。これにより、これまでにない「液滴乾燥のみで即座にセンサ・アクチュエータとして使用可能な高性能圧電素子の創成技術」を確立する事が可能となった。

## 研究成果の概要（英文）：

In present study, we conducted the following researches to develop the printable polymer actuator.

- (1) We established the “Nano-clay disturbed Poly(vinylidene fluoride) fabrication method” using solution cast.
- (2) We developed the “Concentration control cast method” for high performance actuator.
- (3) We tried to create the high performance actuator element.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：圧電高分子材料

### 1. 研究開始当初の背景

Poly(vinylidene fluoride) (以下、PVDF) をセンサ・アクチュエータ素子として使用するためには、PVDF に前処理として一軸大延伸および一軸強電界負荷（ポーリング処理）を与えなければならない。近年、申請者らは、PVDF にナノ Clay を均一分散化させる事により、一軸大延伸を与えずに PVDF の結晶構造が  $\alpha$  型結晶から  $\beta$  型結晶に変化することを発見した。さらに、溶媒キャスト法によりフィルムを形成することで、ポーリング処理を与えなくても PVDF が分極状態になることを見出した。これにより、例えば、塗布するだけでセンサ・アクチュエータ素子として使用可能、印刷が可能、任意形状での成形が可能などといった夢の素子の開発に一歩近づくことができた。

しかし、本手法で作成された素子はセンサ・アクチュエータとしての機能が素子の形成過程に著しく影響を受け、その機能も実用にはまだ不十分である。したがって、素子の性能を最大限に引き出すためにはさらに新しい素子作成法の検討が必要であるという結論に至り、本申請提案の濃度コントロールキャスト法を提案した。

### 2. 研究の目的

夢の印刷可能な塗布用高分子センサ・アクチュエータを開発するためには、素子の高性能化が急務の克服課題となる。この夢の開発に向けて、(1) 基礎となる溶媒キャストによるナノ Clay 分散型 Poly(vinylidene fluoride) 複合材料の作成法を確立するとともに、(2) 飛躍的性能向上 (=革新的ナノクレイ配向制御) をねらいとする新規提案の濃度コントロールキャスト法を開発する。そして最終的に、(3) センサ・アクチュエータとして十分な性能を持った素子の創成を目指す。

### 3. 研究の方法

印刷可能な高分子センサ・アクチュエータを開発する目標に向けて、本研究では特に素子の高性能化にチャレンジする。学内の異分野の連携研究者ら（西岡[高分子レオロジー]・宮田[高分子構造]・香田[高分子物理]）とともに以下の計画で研究を進める。多方面の研究者らと連携を組むことで、より効果的

かつ効率的に研究を進める。

(1) 本研究の基礎となる溶媒キャスト法によるナノ Clay 分散型 Poly(vinylidene fluoride) 複合材料の作成法を確立する。

(2) 確立した作成法をもとに、新規提案の濃度コントロールキャストによる最適作成法を開発し、センサ・アクチュエータとして十分な性能を持った素子の創成を目指す。

下記(a)(b)によりナノ Clay/PVDF 素子を作成・構造解析し、(c)~(e)によりセンサ・アクチュエータ素子の簡便機能評価システムの構築および評価を行う。

【溶媒キャスト法によるナノ Clay/PVDF フィルムの作成法の確立】

(a)ナノ Clay/PVDF 複合材料の作成 (溶媒キャスト法) : 担当, 村澤・西岡

PVDF 粉末、有機化 Clay 及び N,N-ジメチルホルムアミドをスターラーで攪拌・混練した後、真空乾燥器 (申請備品) 内で溶媒のみを蒸発させることでナノ Clay/PVDF 複合材料を製膜する。Clay 含有量等の作成条件で性能は大きく変化するため、作成は連携研究者の高分子工学の知見を最大限に活かし、系統的に行っていく必要がある。膜厚  $5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$  程度のフィルム素子を作成する。

(b)X 線測定 (構造解析) : 担当, 村澤・宮田  
ナノ Clay/PVDF 複合材料中の PVDF の結晶構造及び Clay 配向は、素子のセンサ・アクチュエータ機能に大きく影響を及ぼす。既存設備品の X 線構造解析装置により、ナノ Clay/PVDF 複合材料フィルムの構造解析を行う。得られた結果から、素子の結晶構造・複合化形式 (Intercalated- or Exfoliated- type) ・ Clay 配向を評価する。

素子が  $\beta$  型結晶化している場合、 $2\theta=20^\circ$  で 1 つの強いピークを示す。上記の(a)と(b)を繰返し行うことで  $\beta$  型結晶化した素子の作成法を確立する。

既存・申請設備を本研究で構築予定のソフトウェアで制御し、以下の測定を行う。

(c)分極の可否測定 : 担当, 村澤

分極可能である素子は印加電圧(E)と素子から生じる電気変位(D)の関係がヒステリシス形状となる。自作の Sawyer-Tower Bridge 回路からなるシステムにより D-E 測定を行う。目標値は、残留分極値が  $20\text{mC}/\text{m}^2$  以上の素子である。

(d)共振周波数測定 : 担当, 村澤

インピーダンスアナライザを用いて素子のインピーダンスと周波数の関係を測定し、共

振周波数を特定する。100kHz～50MHzの周波数範囲でのインピーダンス特性を調べる。(e)誘起振動測定：担当，村澤・村澤研究室大学院生

素子の結晶構造がβ型結晶構造かつ分極状態にあるのであれば、素子はセンサ・アクチュエータとして機能する。Clay/PVDFから大きな誘起振動が出ていることがわかる。本研究では、±10V程度の振幅電圧で100kHz～30MHzの周波数範囲の正弦波を素子に印可し、誘起された振動をレーザドップラ振動計で計測する。また、誘起振動波形のスペクトル解析により素子の周波数帯域・振動振幅・感度等を算出し、センサ・アクチュエータ素子としての詳細な性能を導きだしていく。以上の(a)～(e)を繰り返すことにより溶媒キャストによるClay/PVDFフィルム作成法を確立する。

前年度に確立された溶媒キャストによる素子作成法を発展させ、乾燥過程での液滴追加による全く新しいナノClay/PVDF製膜法（濃度コントロールキャスト法）を提案する。本提案は土井らの報告[Kajiya et al.

J.Phys.Chem.B (2009)]を参考にしたものであり、その大きなねらいは素子作成過程の乾燥中にPVDFを効率よく自己分極化させることである。申請者はこの自己分極化が乾燥中に溶液内で生じるマランゴニ流れ（濃度勾配による流れ）によるClay配向と溶媒揮発による分子鎖配向変化に深く関係があると考えた。素子性能はナノClay/PVDFフィルム中のClay配向とPVDF分子鎖配向に大きく依存するため、下記手法を厳密に行うことによってフィルムの最終形状及び素子のセンサ・アクチュエータとしての性能を格段に引き上げることを目指す。

【濃度コントロールキャスト法の開発】：担当，村澤・香田

乾燥過程で液滴を自動滴下するシステムを真空乾燥器中に作成する。液滴追加により高分子溶液の濃度制御（乾燥温度、液滴量・濃度、液滴投下位置等の制御）を行うとともにナノClay/PVDF複合材料フィルムを作成し、フィルムの最終形状および素子性能の最適な条件を決定していく。目標値は、前年度に得られた残留分極・振動振幅・感度値の15%上昇を目指す。

#### 4. 研究成果

本研究では、印刷可能な塗布用高分子センサ・アクチュエータとして十分な性能を持った素子を開発するために以下のことを行った。

(1)溶媒キャストによるナノClay分散型

Poly(vinylidene fluoride)複合材料の作成法を確立した。

(2)飛躍的性能向上(=革新的ナノクレイ配向制御)をねらいとする濃度コントロールキャスト法を開発した。

(3)センサ・アクチュエータとして十分な性能を持った素子の創成を目指した。

そして、提案した濃度コントロールキャスト法により、ナノClay/PVDFフィルムを作成し、得られた素子に対してX線構造解析を行った。この結果、驚くべきことに、ナノClayを添加していないPVDFフィルムまでもベータ結晶構造化している事が分かった(図1)。これにより、これまででない「液滴乾燥のみで即座にセンサ・アクチュエータとして使用可能な高性能圧電素子の創成技術」を確立する事が可能となった。

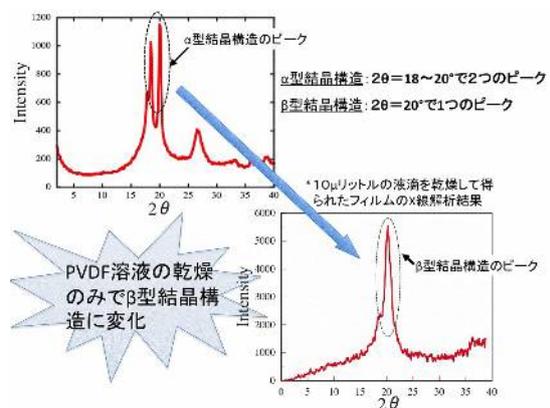


図1. PVDFフィルムのベータ結晶構造化

#### 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) G. MURASAWA(C.A.), T. MORIMOTO and S. YONEYAMA, "Nucleation and Growth Behavior of Twin Region Around Yield Point of Polycrystalline Pure Ti", *Experimental Mechanics*, Vol.52, No.5, pp.503 - 512(2012). 【査読あり】

(2) G. MURASAWA(C.A.), A. NISHIOKA, K. MIYATA, T. KODA and H. CHO, "Electrically Excited Oscillation and Crystalline Structure of Nano-clay/poly(vinylidene fluoride) Composite Film", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol.22, No.18, pp.2103 - 2112(2011). 【査読あり】

(3) G. MURASAWA(C.A.), T. MAKUTA and H. CHO, "Fabrication of Salami-type Porous Metal

and Its High Attenuation Characteristic”, *Scripta Materialia*, Vol.65, No.9, pp827-829(2011). 【査読あり】

(4) T. ARIKAWA, G. MURASAWA(C.A.) and S. YONEYAMA, ”Accurate Displacement Field Measurement with Scanning Electron Microscope Imaging”, *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, Vol.46, No.5, pp337-346(2011). 【査読あり】

(5) G. MURASAWA(C.A.), S. YONEYAMA, K. MIYATA, A. NISHIOKA and T. KODA, ”Finite Element Analysis and Experimental Measurement of Deformation Behavior for NiTi Plate with Stress Concentration Part under Uniaxial Tensile Loading”, *Strain*, Vol.47, No.5, pp389-397(2011). 【査読あり】

〔学会発表〕(計5件)

(1)G. MURASAWA, K. MIYATA, A. NISHIOKA and H. FURUKAWA, ”Drop&Dry Film Fabrication of Beta-phase Poly(vinylidene fluoride)”, *2013 SPIE Smart Structures/NDE*, San Diego in USA, 2013-3.12.

(2) G. Murasawa, S.R. Yeduru, A. Backen, S. Fähler and M. Kohl, ”Intermittent and Continuum Deformations in Epitaxial Ni-Mn-Ga Films”, *Material Science Engineering 2012*, Darmstadt in Germany, 2012-9.27.

(3)S. ASANO, T. MAKUTA and G. MURASAWA, ”Fabrication of Grape-like Structures with Micro Capsule Covering Metal Powder, and Application to Novel Porous Metal”, *Proceedings of 2012 SPIE Smart Structures/NDE*, CD-ROM publication, 【査読あり】  
San Diego in USA, 2012-3.13.

(4)G. MURASAWA and R. TAKAHASHI, ”Intermittent and Inhomogeneous Twin Region Nucleation in Polycrystalline Pure Ti under Mechanical Loading”, *Proceedings of 2012 SEM Annual Conference*, CD-ROM publication, Costa Mesa in USA, 2012-6.13.

(5)Miyata, K., Abe, T., Tokanai, H., Nishioka, A., Murasawa, G., Koda, T., ”Effect of crystallization at film interface in heat sealing process”, *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*, 【査読あり】  
Boston in USA, 2011-5.3.

〔図書〕(計1件)

G. MURASAWA, *Springer*, Encyclopedia of

Thermal Stresses (Edited by Professor Richard Hetnarski), Subject: Shape memory alloy composite with short-fibers, (2013), 10 page.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 中空構造を有する金属材料

発明者: 幕田寿典、村澤剛

権利者: 幕田寿典、村澤剛

種類: 特許

番号: 特願 2012-141512

出願年月日: 平成 24 年 6 月 23 日

国内外の別: 国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

山形大学 教員総覧

[http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/OUTSIDE?ISTActId=SCHKOB0010Rini001&userId=485&lang\\_kbn=0](http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/OUTSIDE?ISTActId=SCHKOB0010Rini001&userId=485&lang_kbn=0)

村澤研究室 ホームページ

<http://smart-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/Site/555.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

村澤 剛 (MURASAWA GO)

山形大学大学院・理工学研究科・准教授  
研究者番号: 90348467

### (2)連携研究者

西岡 昭博 (NISHIOKA AKIHIRO)

山形大学大学院・理工学研究科・教授  
研究者番号: 50343075

### (3)連携研究者

香田 智則 (KODA TOMONORI)

山形大学大学院・理工学研究科・准教授  
研究者番号: 60261715

### (4)連携研究者

宮田 剣 (MIYATA KEN)

山形大学大学院・理工学研究科・助教  
研究者番号: 60333994