



Title	フレノール添加PUEの電歪現象と低電界駆動型アクチュエータへの応用
Author(s)	京兼, 純; 浦西, 大裕; 上田, 敦
Citation	電気材料技術雑誌. 1999, 8, p. 18-24
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81575
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

フラレノール添加PUEの電歪現象と 低電界駆動型アクチュエータへの応用

京兼 純^{*1}、浦西 大裕^{*1}、上田 敦^{*2}

^{*1}奈良工業高等専門学校・電気工学科
〒639-1080 大和郡山市矢田町22

^{*2}ニッタ株式会社・開発本部
〒639-1080 大和郡山市池沢町172

Electrostriction Effect of Fullerenol Doped PUE and
Its Application to Monomorph Type Actuator

Jun KYOGANE^{*1}, Daisuke URANISHI^{*1}, and Tsutomu UEDA^{*2}

^{*1}Nara National College of Technology

22 Yata-cho, Yamatokoriyama-shi, Nara 639-1080, Japan

^{*2}Nitta Corporation, Research and Development Division

172 Ikezawa-sho, yamatokoriyama-shi, Nara 639-1085, Japan

The polyurethane elastomers (PUEs) without solvent similar to polymer gels have been found to show the electro-contraction effect. We proposed the application to an actuator utilizing the electro-contraction effect of PUEs. PUEs were synthesized by prepolymer technique and were polymerized in the form of films by casting method. The actuator is a mono-morph type formed by metal electrodes on the both surfaces of PUE films. It was tried to operate the actuators under a low voltage by doping C60 derivative (fullerenol) into PUEs. Both the normal PUE and the PUE doped fullerenol increased with increasing an applied voltage. All of samples bend in the direction of the cathode, and they have polarity effect. The bends of PUE films doped fullerenol were larger than that of the normal PUE films and they became possible to operate at low voltage. Also, the pincette type actuator could smoothly pick up a sponge like a finger.

キーワード：高分子ゲル、ポリウレタンエラストマ、フラレノール、電歪効果、アクチュエータ、
低電圧駆動

1 はじめに

高分子ゲルは外部からの刺激により、非線形に体積相転移を起こす。この体積相転移を駆動体として、各種の応用を目的とした研究が積極的になされている。例えば高分子ゲルの持つ可逆的な体積変化を利用したアクチュエータ・メカノケミカル素子・センサー等がある(1)。

この体積相転移を駆動体とする方法には、溶媒置換によるゲルの体積変化・光・熱・電場応答性ゲルがある。しかしながら、これらのゲル

は比較的大きな変化を伴うが、基本的にはpHに依存したゲルの膨潤、収縮挙動のため応答速度が遅い、駆動制御が困難、発熱や劣化等々の問題を持っており、解決しなければならない点が多く残されている。

そこで高分子電解質ゲルとは異なり、導電生高分子フィルムやポリビニルアルコール(PVA)系を用いて、電気化学的ドーピングあるいはイオン性溶媒置換等による方法で駆動に成功している(2-4)。しかしながら、これらのゲルは比

較的大きな変形を伴うが、溶媒による膨潤過程を伴うため大気中で駆動させるには、駆動制御が困難となるなどの問題を持っている。

そこで本研究が進めているポリウレタンエラストマ(PUE)を利用した駆動機構の特徴は、溶媒中における駆動方法ではなく、電界印加による大気中での駆動法にある。すなわちPUEの分子構造は、図1のようにそれ自身ハードセグメントとソフトセグメント領域から構成しているため、この2相構造を高分子ゲルの微結晶相と溶媒の関係として導入することにより、無溶媒型の駆動体として機能することになると考えられる。こうした観点で我々は、これまで分子構造の異なるPUEフィルムの電場応答性を検討した結果、ポリエステル系PUEにおいて電歪効果が生じることが明らかとなった。さらにまた、ポリエステル系PUEフィルムの両面に各種蒸着法を用いて金属電極を施し、ユニモルフ型アクチュエータとした場合、30 KV/cm (1500V印加)以上の直流電界下で大幅に屈曲変位することが分かった(5-7)。

Polymer Gel
(contains solvent)

Elastomer
(without solvent)

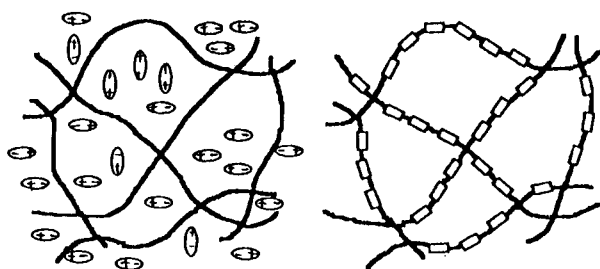


図1. 高分子ゲルとポリウレタンエラストマの概略図

Fig.1 Schematic diagrams of a polymer gel and a polyurethane elastomer.

本ユニモルフ型PUEアクチュエータは、上記したように安定に駆動する電界が50KV/cm以上の高電界となるため、実用化に対しては不備となり低電界駆動が必要不可欠となる。その手段として本研究では、フラレノール誘導体であるスター状のフラレノールを作成し、これをPUE中に導入して構造制御を行ってきた(8-10)。ここではPUEのフラレノール構造制御によって、低電界下で大きい屈曲変位と発生力を持つアクチュエータが得られたので、これらに関する報告を行う。

2 実験方法

PUEの合成は図2に示すようにプレポリマー法を用い、ソフトセグメントにはポリエステル系ポリオール(PMPA)を、ハードセグメントにはジイソシアナート(PPDI)および鎖延長剤を用いた。

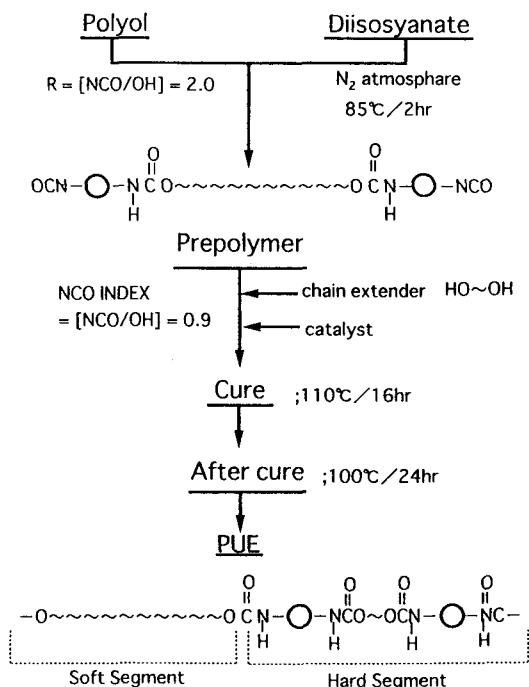


図2. ポリウレタンエラストマの合成方法

Fig.2 Synthesis process of polyurethane elastomer.

PUEのフィルム化はキャスト法で行い、試料厚さは100 μ m, 200 μ m, 300 μ mおよび1 mmとした。フラレノール(C60)は発煙硫酸でスルホン化し、加水分解した後にPUE合成時の硬化剤等として反応させた。フラレノールのスルホン化誘導体、フラレノール化反応についてはFT-IRスペクトルメータ測定によって官能分析を行った。図3はフラレノール(a)、スルホン化フラレノール誘導体(b)、フラレノール(c)のFT-IRスペクトル曲線を示したものである。図3(b)より、1180 cm^{-1} と1040 cm^{-1} 付近にフラレノールには見られない吸収ピークが観察される。これはスルホン基の伸縮運動によるものと考えられ、また図3(c)では1180 cm^{-1} のピークが顕著になると同時に、3300 cm^{-1} 付近に水酸基に因る大きい吸収ピークが観察されるようになる。これらの結果から、C₆₀に対しフラレノール化反応が生

じていることが明らかとなった。現時点では、OHの官能基数を測定していないので正確なことは言えないが、各種文献等から水酸基が10~12程度付いているものと推定される(8)。

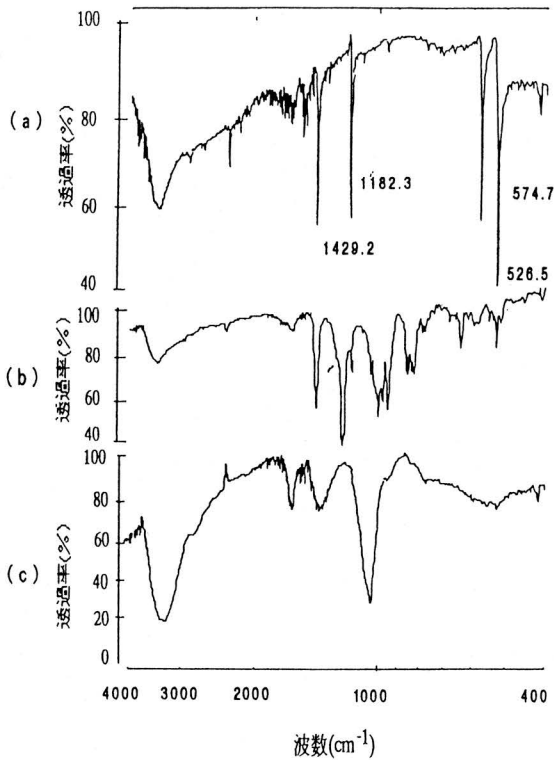


図3(a)フラーレン、(b)スルホン化フラーレン誘導体、(c)フラーレノールのFT-IRスペクトル曲線
 Fig. 3 FT-IR absorption spectrums of fullerene (a), sulfurated C₆₀ derivative and fullereneol.

電極層 (Au, Al) の形成は、付着密度を上げるためフィルム表面を高周波コロナで放電処理を行った後、イオンアシスト蒸着法により実施した。金属電極はPUEフィルム両面に一樣な厚さで蒸着し、図4に示しているようなユニモルフ型アクチュエータを構成した。

アクチュエータの屈曲変位はレーザ式変位計で測定し、静電容量等の測定はピエゾ効果評価装置を用いて一般的な方法で行った(5, 7)。

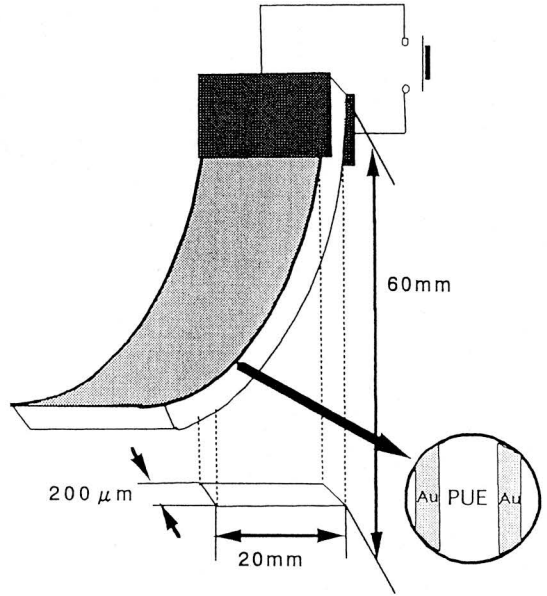


図4. ユニモルフ型PUEアクチュエーの概略図
 Fig. 4 Monomorph type PUE actuator.

3 実験結果および考察

ポリエステル系PUEフィルムは、電圧印加方向に対し図5のように顕著に収縮変位を示し、電圧印加の繰り返しによっても収縮と回復過程が安定に観測され、収縮率が電界の2乗に比例するなど電歪効果が生じることが分かった。

この電歪効果を利用して構成したユニモルフ型アクチュエータの屈曲変位は、図6に示しているように電界印加と共にほぼ2乗に比例して増加している。図6から明らかのように変位が5 mm以上となるのは、駆動電圧が1 KV以上必要となるが、高電界印加時の屈曲による先端部の変位は、図7の写真のように最大で約50 mmにも達することが分かった。

当初、本アクチュエータを構成した時、屈曲はPUEの収縮変位に基づく電極厚さの相違、すなわち金属電極の引っ張り強さの相違により生じるとしていたが、その後の結果から全ての試料が電界依存性(極性効果)を持つことが明らかとなった。さらにPUEの屈曲が電極形状には依存しないことも分かっている。したがって、このことは極性溶媒の代わりにPUEのソフトセグメント領域に、極性基を持つポリエステル系分子を導入しているため、これらの極性基が電界によって配向し、分子鎖の伸びが生じて変位が起きたものとして捉えている。そこで

本アクチュエータの動作電圧が、1KV以上とかなり高くなっていること、また屈曲変位が極性効果を持つこと等から、スター状のフラレノールをPUE中のハードセグメントに導入し、構造制御を行って低電界、高電歪のフィルムを形成することを試みた。

図8はフラレノール導入PUEと無添加PUEアクチュエータの変位を比較したものである。図8からフラレノール導入PUEは、無添加PUEと同様に印加電圧に比例して変位量も増加し、屈曲も陰極方向となり極性効果を持つことが分かった。

フラレノール導入PUEが、より低電圧で駆動が可能となるよう、さらに導入フラレノール濃度を変化させて変位量を求めた。

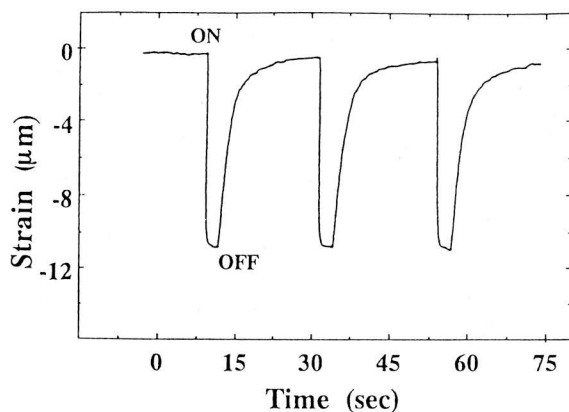


図5. 1mmPUEフィルムの電界印加に対する収縮変位の応答曲線

Fig.5 Response curve for the strain of PUE films on an electric field.

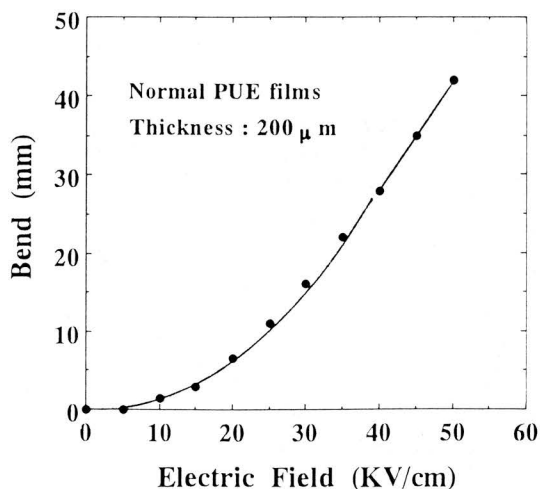


図6. PUEアクチュエータの屈曲変位に関する電界依存性

Fig.6 Dependence of the bend of PUE actuators on an electric field.

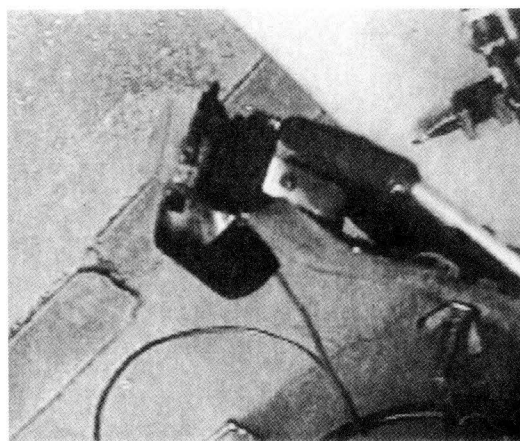


図7. PUEアクチュエータの動作時の写真

Fig.7 Photograph of the operation of PUE actuator.

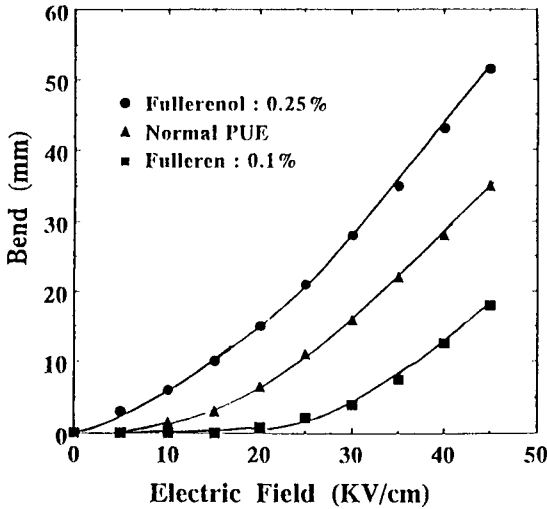


図8. フラレノール導入PUE、無添加PUEとC60分散PUEアクチュエータの変位特性
 Fig. 8 The bend characteristics of normal PUE, fulleren doped PUE and fullereneol doped actuator.

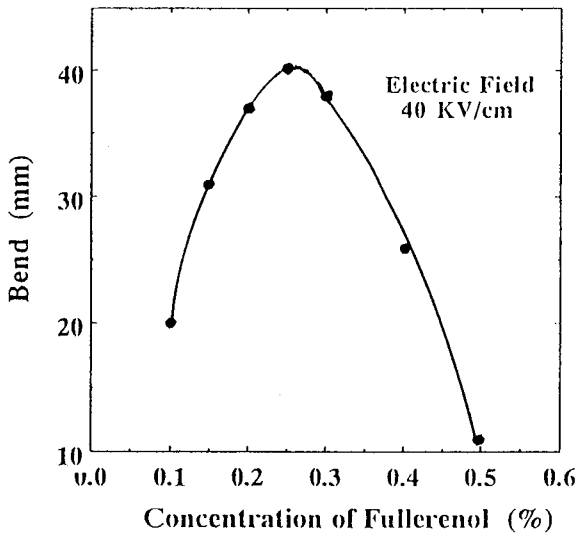


図9. フラレノール濃度の相違による変位量依存性
 Fig.9 Dependence of the bends on fullereneol concentration.

図9は印加電圧を1KV一定とし、フラレノール濃度の相違による変位量を比較したものである。図9よりフラレノール濃度の増加と共に変位量は増加傾向にあり、フラレノール濃度を

0.25%導入した試料が最も大きい屈曲変位を示しており、逆にそれ以上増やしても大きな変位につながらなかった。また8図からフラレノールを導入することによって、屈曲変位は400V程度の低電圧で生じ、無添加PUEに比べ変位が、より低電圧で起こるのが分かった。これはスター状フラレノールがPUE中のハードセグメントに導入されることによって架橋反応を増加させ(8)、3次元網目構造の密度が増大し、結果として屈曲が低電圧で生じたものと考えられる。このことは図8に示したように、フラレノールを単に分散させたPUEアクチュエータが無添加PUEに比べ変位が小さいことから明らかとなる。

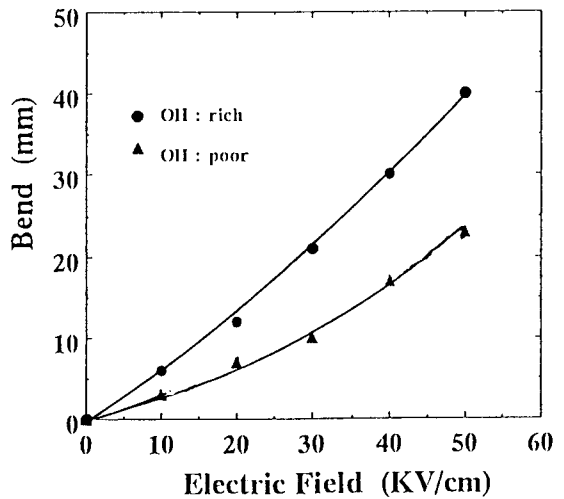


図10. 水酸基数の相違によるPUEアクチュエータの変位特性
 Fig.10 The bend characteristics on the two kinds of OH groups of fullereneol .

次に分子鎖中の極性基と変位量との関係をさらに明らかにするため、フラレノール作成において反応時間に差をつけ、水酸基数の異なる2種類のPUEフィルムを作成した。図10は同一濃度で、水酸基数の相違によるPUEアクチュエータの屈曲変位を示したものである。図10より水酸基数の多い試料の方が、変位量はより大きくなるのが分かった。この結果は上記したように、スター状のフラレノールによる分子鎖間の架橋密度が増加しているとするならば説明が付くことになる。

このようなフラレノール導入PUEの大きい

屈曲変位は、分子鎖間の架橋密度の増加に伴って、見かけ上の極性基が増加したものと考えられるので、各種PUEフィルムに対し、ピエゾ効果測定装置を用いて相対的な比誘電率を測定した。その結果を図11に示す。図11より電圧印加下におけるフラレノール添加PUEフィルムは、無添加PUEやフラレノール添加PUEに比べ、また導入するフラレノール濃度の増加によって相対的な比誘電率が大きくなっている。このことはアクチュエータの発現に、極性基が強く関与していることを示唆する結果となっている。したがって本PUEアクチュエータは、電圧印加によりソフトセグメント領域の極性分子が配向し、それが電歪として現われてくるので、その結果極性効果を持つと考えられる。

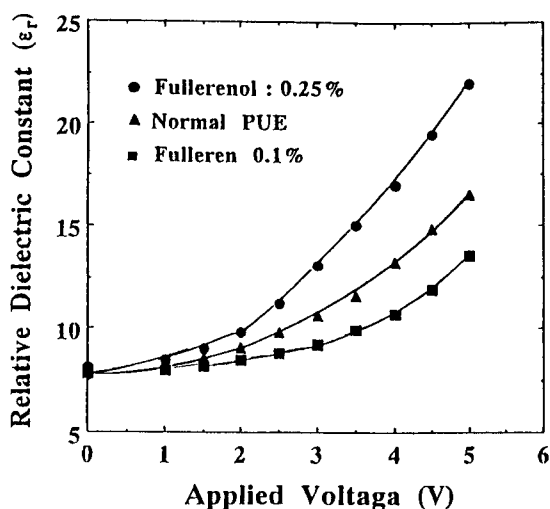


図11. 各種PUEフィルムの相対的比誘電率に対する印加電圧依存性
Fig.11 Dependence of the relative dielectric constants for normal PUE, fullerenol doped PUE and fullerenol doped PUE films under an applied voltage.

作成したアクチュエータの発生力を測定するため、フィルム厚が200 μmおよび400 μmに対してPUEアクチュエータの先端に重りをつけ、5mmの屈曲に必要な各重量に対する電界強度を測定した。その結果を図12に示す。図12より両アクチュエータとも重量と電界強度は比例関係にあり、現時点での発生力は400 μmに比べ200 μmのフィルムの方が、低電界で大きくなっている。

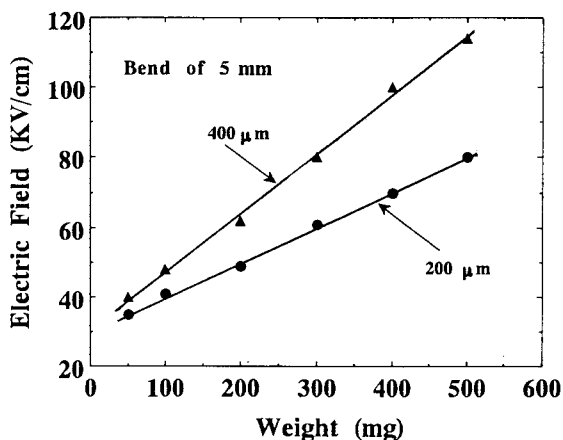


図12 アクチュエータの発生力と電界との関係
Fig.12 Induced force of monomorph type PUE actuators.

また200mg負荷時でのフラレノール濃度の相違による発生力は、フラレノール濃度の増加に伴い変位量も増加することが分かった。特に、40KV/cmの電界下ではフラレノールを0.25%導入したPUEアクチュエータが、無添加PUEに比べ、約8倍もの変位が見られた。これらのことからフラレノール濃度の違いは、発生する力にも反映していることが明らかとなった。

4 まとめ

本報告で得られた結果をまとめると以下のようになる。

ハードセグメントにPPDI、ソフトセグメントにポリエステル系としたPUEフィルムが顕著な電歪効果を示した。

フラレノール添加PUEは、無添加PUEに比べ、より低電界下で大きい屈曲変位を示すことが分かった。

屈曲変位は、導入するフラレノール濃度の増加と共に大きくなり、最大変位を示す濃度は0.25%のときであった。また屈曲変位は、フラレノールの水酸基数によっても影響を受けることが分かった。

アクチュエータの発現には、比誘電率等の測定からハードセグメント中の極性基が強く関与していることが示唆された。

PUEアクチュエータの発生力は、電界に比例して増加し、200 μmのフィルムが400 μmに比べ大きくなっており、またフラレノール濃度に依存して発生力も増大することが明らかとなった。

5 謝辞

本研究の遂行にあたって、有益な助言を戴いた大阪大学・吉野勝美教授ならびに信州大学・平井利博教授に心より謝意を申し上げる。また本実験に多大な協力を下さった祐源秀行氏(NHK)、吉田孝志氏(豊橋技科大)に対し感謝申し上げます。

本研究は、文部省科学研究費補助金・基盤研究(C)(2)の援助によって行われている。

参考文献

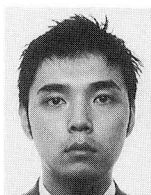
- 1) 日本化学会編：有機高分子ゲル (1990)
- 2) 金藤：高分子, 43 (1989)
- 3) T. Hirai, N. Nemoto, M. Hirai and S. Hayashi : J. Appl. Polymer Science, **53** (1994)
- 4) T. Hirai and T. Ueda et al : The 4th Symposium Polymer Gel (1995)
- 5) 上田・京兼 他：平成8年電気学会全国大会予稿集
- 6) 上田・平井・石本・京兼・吉野：電子情報通信学会技術研究報告 (OME96-58)
- 7) T. Ueda, T. Hirai, J. Kyokane and K. Yoshino: Synthetic Metals, **85** (1997)
- 8) L.Y. Chiang and L.Y. Wang et al : J. Chem. Soc., **11** (1994)
- 9) 京兼・石本・祐源・平井・上田・吉野：第29回電気絶縁材料シンポジウム予稿集 (1997)
- 10) J. Kyokane, H. Ishimoto, H. Yugen, T. Ueda, T. Hirai and K. Yoshino : Synthetic Metals, **103** (1999)

(1999年10月1日受理)



京兼 純

昭和21年11月25日生。昭和44年3月大阪工業大学電気工学科卒業。同年4月奈良工業高等専門学校助手、講師、助教授を経て、平成5年同校電気工学科教授、現在に至る。工学博士。この間、昭和54年9月までフランス国立科学研究センター(CNRS)・放電物理学研究所に文部省在研究員として出張。平成元年3月から平成2年3月まで国際協力事業団(I S C A) 専門家としてインドネシア・スラバヤポリテクに派遣。主として、絶縁性高分子の高電界現象、高分子ゲルや有機薄膜材料の機能応用に関する研究に従事。電気学会、応用物理学会、レーザー学会、日本材料学会各会員。



浦西 大裕

昭和53年11月22日生。平成11年3月奈良工業高等専門学校電気工学科卒業。同年4月同校専攻科・電子情報工学専攻に在学中。PUEアクチュエータに関する研究に従事。



上田 敦

昭和34年10月13日生。昭和59年3月生関西大学大学院工学研究科修士過程修了。同年4月カゴメ(株)に入社し、研究所にて微生物制御と食品保全を担当した後、平成3年5月ニッタ(株)に入社。主に高分子ゲル、ウレタンの電歪特性、電気粘性流体および感圧性インクに関する研究開発に従事。電気学会、高分子学会各会員。