

## 高分子アクチュエータ (1)

導電性高分子は、電気化学的な酸化-還元を可逆的に繰り返すことが出来、また、その際体積が膨張-収縮することから、アクチュエータ（“高分子アクチュエータ”と略記する）として応用が検討されてきた。高分子アクチュエータは低駆動電圧、良好な加工性、軽量、コンパクトなどといった特長を有し、人工筋肉などを目指して20数年前より活発な研究が行われてきたが、残念ながらまだ実用化に成功していない。

高分子アクチュエータの問題点は、電気化学的な酸化・還元反応に基づくため、電解液を必要とし、かつ、イオンの拡散が律速となるため応答速度が遅くなる。また、用途によっては数十万回の繰り返し寿命が要求される場合もある。

本コラムでは電解液を用いずかつ、早い応答速度を実現した Langer ら<sup>1)</sup>による新しいコンセプトの高分子アクチュエータを紹介する。ポリピロール(PPy)とペンタエリスリトール誘導体(PEE)-ホウ酸塩の錯体とからなる相互侵入高分子網目(IPN)構造を持った複合体を用い、H<sub>2</sub>O との可逆反応により伸縮するアクチュエータである。PPy フィルムへの H<sub>2</sub>O の物理的な吸着-脱着によるアクチュエータは、既に1998年に奥崎ら<sup>2)</sup>が見い出している。両者はPPyを用いる点では共通しているものの、作用機構及び性能が異なる(表1)。

Langer らは、IPN 構造の有効性を動物の皮膚構造(図1)よりヒントを得ている。動物の皮膚は剛直なコラーゲンが伸縮性のあるエラスチンのマイクロフィブリルによりつなぎ止められた網目構造をもつことにより、強度と柔軟性が付与される。因みに、本文のタイトルは“Bio-Inspired Polymer Composite Actuator and Generator Driven by Water Gradients”である。

表1 Langer 及び奥崎の PPy 系アクチュエータの性能比較

	材料組成	作用機構	曲げの力	最大の伸び (%)	出力密度 (W/Kg)
Langer ら	IPN (PPy/PEE-borate)	フィルム中の H <sub>2</sub> O の濃度勾配	自重の 380 倍	2.3 %	0.9~2.5
奥崎ら	PPy/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O の物理的吸 脱着	自重の 4.5 倍	0.36 %	—

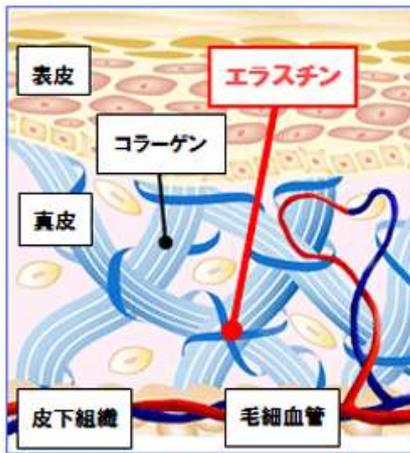


図1 動物の皮膚構造 (部分) : 皮膚の表面に近い真皮はエラスチン, コラーゲン, ヒアルロン酸から構成されている。エラスチンはコラーゲン同士をつなぎ止め、網目状の構造をつくり肌を内側から支える役割を果たしている。

### 1. 作用機構

IPN は pentaerythritol ethoxylate (PEE) とホウ酸塩との錯体の存在下でピロールを電解酸化重合して得られ, Fig.2 に示す化学構造を有する。

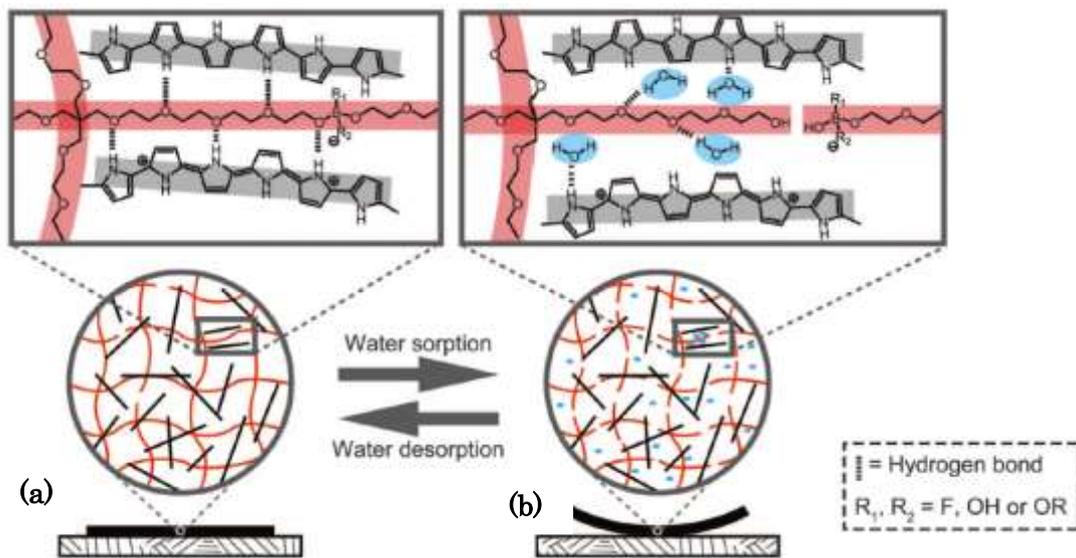
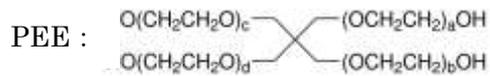


Fig. 2. A PEE-PPy composite film (black) is composed of PPy polymer chains (gray lines) and a PEE-borate network (red lines). The structure changes (involving H bonds and borate ester bonds) in response to water (blue dots) sorption and desorption.

Fig.1 に示すように、 $H_2O$  の存在しない系では PPy の NH と PEE の OH 間に水素結合が形成されるが、 $H_2O$  が存在する場合には、この水素結合が開裂し、NH と OH それぞれに  $H_2O$  が配位（水和）する。また、電解重合中に PEE とホウ酸塩は重縮合反応によりエステル結合(-O-B-O-)を形成しているが、 $H_2O$  により容易に加水分解して HO-B-O-になる。いずれも  $H_2O$  を吸収して分子鎖は伸びることになる。従って、基板上に PEE-PPy フィルムを置いた場合、基板側から  $H_2O$  を供給すると、基板と接触していたフィルム面は伸び、Fig.2b のように上側に反る。上に反ると基板から剥離するので  $H_2O$  の供給が止まり、フィルムに吸収された  $H_2O$  は空气中に放出されるので Fig.2a の状態に戻る。フィルム中での  $H_2O$  の濃度勾配が回転運動の駆動力となっている。

Fig.3 は一定の飽和蒸気圧の密閉容器中で、湿らした不織布上での PEE-PPy コンポジットフィルムの flip-flop（とんぼ返り）する様子を示したものである (Fig.3A)。この flip-flop の回転数は飽和蒸気圧と共に速くなる (Fig.3B)。PPy 単独のフィルムではこの回転運動は起こらない。PEE-PPy の方が PPy より柔軟性があることに起因している。因みに、PEE-PPy フィルムは電気伝導度=30 S/cm, 引張強度=115 MPa, 破断伸び=23%である。

回転運動は  $H_2O$  の吸収・脱着反応によってのみ起こり、 $H_2O$  以外の低沸点極性溶媒（アルコール、ケトン及びエステル）では湾曲するなどの動作は起こるものの、回転運動をするものは無い。このことから、PEE-PPy と  $H_2O$  との動的な化学結合がアクチュエータとしての機能を発現していることが分かる。また、Fig.3 で用いたフィルムの大きさは 2 cm × 2 cm のものであるが、9 cm × 9 cm でも同様の回転運動が起きることから、スケールアップが可能としている。

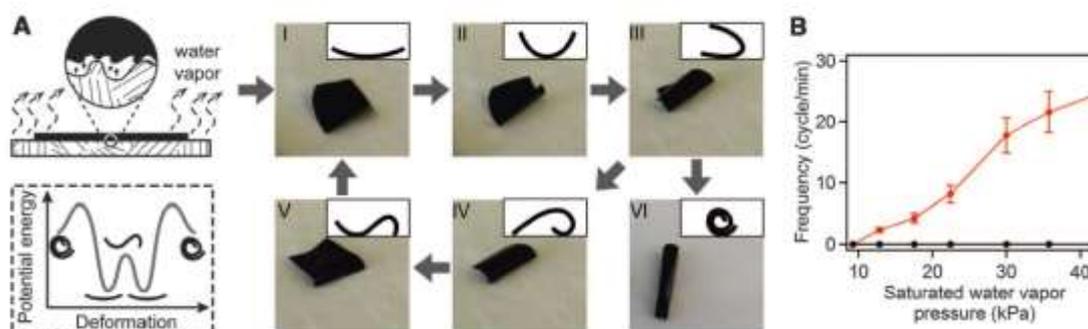


Fig. 3 Locomotion of a PEE-PPy film on a moist substrate. (A) Representative images and sketches of the film's multistage locomotion and a schematic diagram of the film's elastic potential energy. (B) Flipping frequency of PEE-PPy (red) and PPy (black) films correlated with saturated water vapor pressure at each substrate temperature (n = 5). One flipping cycle refers to a motion process starting from stage I through stage V and back to stage I.

## 2. アクチュエータの特性

PEE-PPy アクチュエータの力学的特性を Fig.4 に示した。Fig.4 の A 及び B では、試料 (25 mg) を濡れた紙で包み、留め具で固定し、フィルムの均一性を保持するために 0.05 N のて加圧化で測定している。結果は以下の通りである。

- (1) 発生最大応力は 27 MPa と大きく、哺乳動物の筋肉 (~0.35 MPa) の約 80 倍である。
- (2) 伸長-収縮のサイクルは数百回可能で、1 サイクルに要する時間は約 5 分と Fig.3A の回転運動の 0.1 秒に比較すると非常に長い。これは、H<sub>2</sub>O の吸収-脱着による回転運動に要する力が mN レベルと非常に小さいのに、この測定法では 21 MPa と大きな力を必要とするためである。
- (3) 荷重の増加に比例して直線的に収縮率が低下することより、PEE-PPy のゴム弾性領域で作動していることが分かる (Fig.4B)

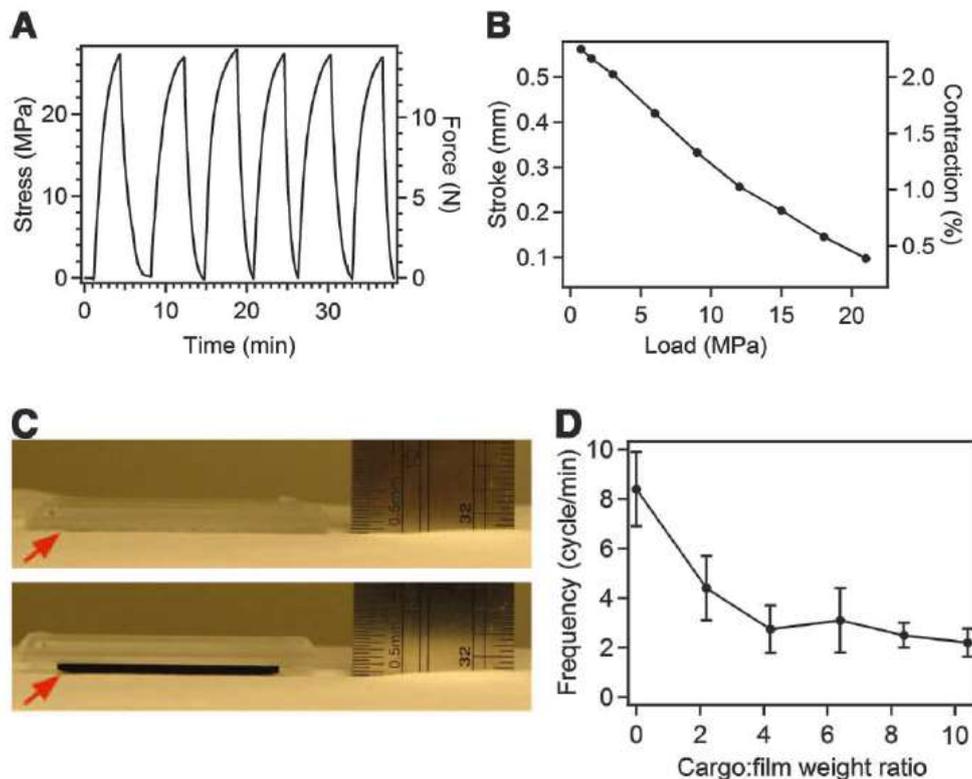


Fig. 4. Mechanical performance of a 25-mg PEE-PPy film actuator. (A) The contractile stress and force generated in the film upon water sorption and desorption. (B) The load-dependent stroke of the actuator contraction. (C) Images of the actuator under microscopy glass slides (top image) buckling and lifting the slides up for ~2 mm (bottom image). The red arrows indicate the position of the 30-mm-thick actuator. (D) The flipping frequency of the actuator with cargo loading (n = 5).

- (4)  $\text{H}_2\text{O}$  の吸収により 3 秒程度で 9.5 g の荷重を 2 mm 持ち上げている (Fig.4C)。自重 (25 mg) の 380 倍に相当する。
- (5) フィルム(自重は 25 mg)に 260 mg の Ag ワイヤをのせても、までは Fig.3A の flip-flop 運動の繰り返しが可能である。

### 3. $\text{H}_2\text{O}$ の濃度勾配を利用した発電機

PEE-PPy アクチュエータの  $\text{H}_2\text{O}$  の濃度勾配による伸縮機能を利用し、圧電高分子の PVDF と貼り合せた発電機を提案している (Fig.5A)。湿った基板に貼り合せたフィルムの PEE-PPy 面を接触させると、Fig.5A のように貼り合せたフィルムが湾曲し、PVDF に圧がかかって、発電が可能となる。開放端電圧は 3V で、回路に直列に 100 M $\Omega$  の抵抗を挿入すると (Fig.5B)、ピーク電圧は~1.0 V になる (Fig.5D)。

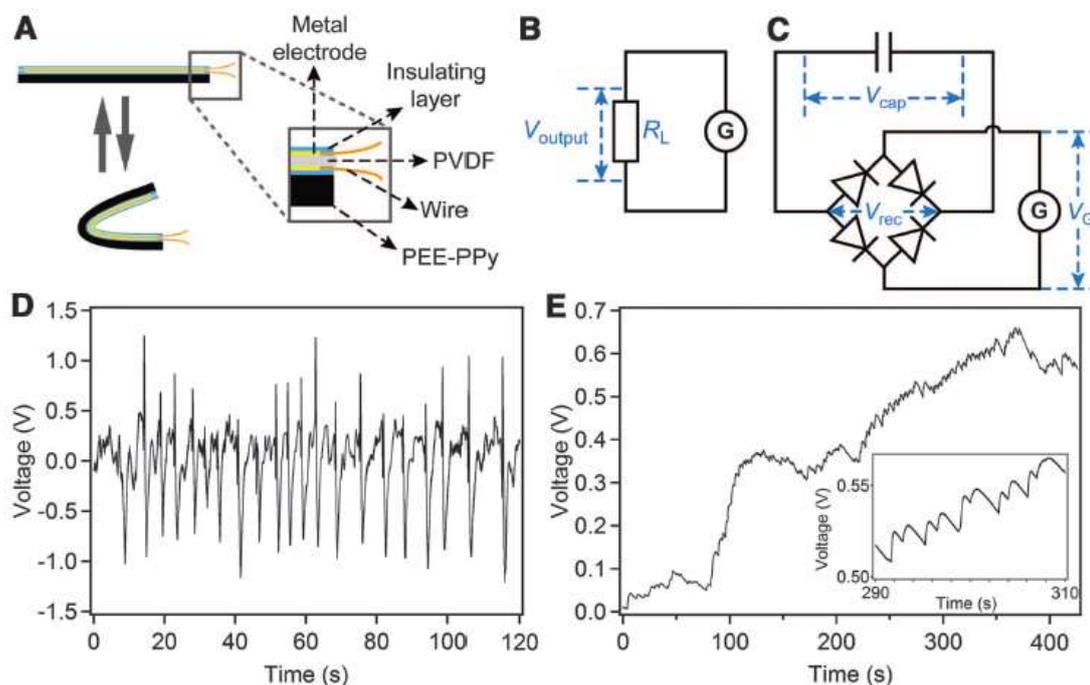


Fig. 5. Design and performance of a water-gradient-driven generator. (A) The assembly of a piezoelectric PVDF element with a PEE-PPy actuator to form the generator. (B) The connection of the generator with a 10-megohm resistor as load. (C) The configuration of the rectifying circuit and charge storage capacitor. (D) The generator's output voltage onto the 10-megohm resistor. (E) Voltage across a capacitor when being charged by the generator. The inset shows a stepwise increase in the capacitor voltage accompanying each cycle of the energy conversion process.

また、発生する交流を全波整流回路によって直流とし、 $2.2 \mu\text{F}$ のキャパシタに電荷を溜めると (Fig.5D), キャパシタ電圧は  $\sim 0.66 \text{ V}$  で飽和する (Fig.5E)。これはピーク電圧 ( $\sim 1.0 \text{ V}$ ) より低い、整流回路及び/またはキャパシタのリーク電流に起因する電圧低下のためと考えられる。

本アクチュエータは従来の高分子アクチュエータの欠点を改善するばかりでなく、 $\text{H}_2\text{O}$ の濃度勾配を駆動力とする点で画期的なものと考えられる。環境発電 (エネルギーハーベスティング) の点からも注目される。

#### 参考文献

- <sup>1)</sup> M. Ma, L. Guo, D. G. Anderson, and R. Langer, *Science* **2013**, 339, 186
- <sup>2)</sup> H. Okuzaki, T. Kuwabara, and T. Kunugi, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, 36, 2237