

## 電気応答性導電性ポリマーによるソフトアクチュエータ

金藤 敬一\*・宇戸 禎仁

工学部 生命工学科  
(2019年9月27日受理)

Soft Actuators Based on Electroactive Conducting Polymers

by

Keiichi KANETO\*, Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

Artificial muscles, also called softactuators, have been in great demand for use in human friendly robots, owing to simple structure, light weight, flexibility, and for “quiet” and complicated robotic motions. Various polymeric materials have been investigated for manufacturing softactuators, which are powered by electrical, light, thermal and chemical energy. In this review, the research trends of softactuators based on various electroactive polymers and in particular, polypyrrole (PPy), which is conducting polymer, have been briefly presented. Furthermore, recent results on the PPy actuators, i.e., electrochemical strain (actuation stroke) and creep under tensile stress have been reported. The electrochemical strain (eliminated creeping) was found to strictly depend on the number and bulkiness of the injected anions and to follow a non-linear trend under the tensile stress. The obtained results are interesting from the viewpoint of fundamental mechanics, i.e., relationship between electrochemical actuation and elasticity of the conducting polymer, PPy. The aim of this review is to introduce electroactive polymers-based softactuators to students and new researchers.

キーワード ; 人工筋肉、ソフトアクチュエータ、電気応答性ポリマー、導電性ポリマー、ポリピロール、電気化学反応、伸縮率、収縮力

**Keywords ; Artificial Muscle, Soft Actuators, Electroactive Polymer, Conducting Polymer, Polypyrrole, Electrochemical Reaction, Electrochemical Strain, Contraction Force.**

## 1. はじめに

人類が空想する科学技術は、タイムマシンを除いて、殆どが実現している。例えば、宇宙旅行、壁掛けテレビ、スマホや IOT (Internet of Things)、ナイトライダーに出てくる自動運転の車など。歴史的には、内燃機関の発明による産業革命以来、航空機や情報通信によるグローバル化、省エネの環境技術へと技術のパラダイムシフトが我々の生活を大きく変えてきた。将来、持続可能なエネルギーから人間親和性の高いロボットや快適な生活支援機器の開発へと変遷していくと思われる。このような技術のトレンドにおいて、それらの材料は Hard & Dry から Soft & Wet へと変遷している。重要な課題は、未来技術のイニシアティブを誰がとるかで国の衰退が決まる。資源のない我が国は、人材育成も含めて国家政策として取り組んでいかなければならない。

未来技術には様々あるが、例えば、先端技術と材料、再生医療、ロボットの高機能化は他国に譲れない。特に、人工知能 (AI: Artificial Intelligence) による人の動作に近い生体模倣 (Biomimetic) のロボットは、重要なターゲットである。生体模倣による人工臓器を備えた人造人間は空想科学 (SF: Scientific Fiction) の世界かも知れないが、いつかは実現するだろう。生体模倣とは材料や構造、情報処理などの生体機能を人工的に構築することである。

現在の AI をサポートする神経回路網は、半導体による大規模集積回路 (演算とメモリ) によってデジタルに処理されている。また、ハードウェアのロボットは鉄と銅でできたモータで駆動され、歯車とワイヤーでどこちなく動く。まさに、Hard & Dry の技術である。一方、生体の神経回路網は、シナプス結合によって演算と記憶が同時に行われるアナログ回路である。生体模倣ロボットはボディとニューラルネットが一体化して機能するもので、人工筋肉は不可欠である。未来技術は Soft & Wet である。

本稿では、人工筋肉と呼ばれるソフトアクチュエータについて現在研究されている様々な電気応答性ポリマーの動作原理、特徴および長所・短所について紹介する。それぞれの詳細は既に多くの成書<sup>1-3)</sup>に報告されているので、それらを参考にするとうい。特に、我々が研究してきた導電性ポリマーによるソフトアクチュエータの最近の研究結果についてまとめ<sup>4)</sup>、現状と課題について述べる。また、これから本格的な研究が始まることを念頭に、学生お

よび初心者の方が興味を持たれるように、電気応答性ポリマーによるソフトアクチュエータのダイジェスト版として書かれている。

## 2. ソフトアクチュエータ

現在開発されているアクチュエータには、形状記憶合金、 piezo 素子、ポリマー、ゴムなど硬いものから軟らかいものがある<sup>1-3)</sup>。また、駆動のエネルギーは、熱や光、電気、圧縮空気、化学物質など様々である。明確な定義はないが、単純な構造で柔軟で大きく変形するものがソフトアクチュエータ (Softactuator) である。従って、半分に切っても機能は損なわれない。人工筋肉 (Artificial Muscle) は複雑な構造で、グルコースなどの生体内のエネルギーで駆動され生体により近いものとして、ソフトアクチュエータと区別したい。

### 2.1 ソフトアクチュエータの変形パターン

電気に応答して変形するソフトアクチュエータの評価項目は、(1) 変形パターン、(2) 電圧、(3) 伸縮率、(4) 収縮力、(5) 応答速度、(6) 繰り返し寿命および (7) エネルギー変換効率などである。変形パターンは、Fig.1 に示すように (a) 異方的伸縮 (Anisotropic Deformation) で、これは体積が変わらず形状が変化する筋肉、誘電体エラストマー、磁性体エラストマーがある。(b) は導電性ポリマーやハイドロゲルのように溶質や溶媒を取り込んで膨潤・収縮 (Swell and Shrink) する形状変化である。(c) は屈伸運動 (Bending) をするバイモルフ構造のアクチュエータ、(d) のヒネリ (Twisting) は腕の関節に必要な運動でモータでも実現できる。

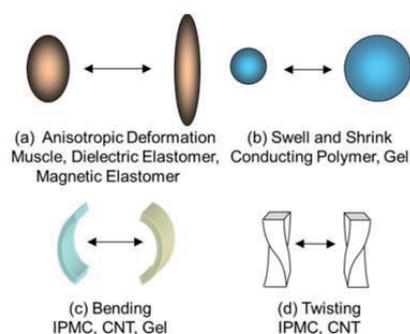


Fig.1 Deformation patterns of softactuators.

生体の歩行や腕の上げ下げは屈伸運動が基本

であるが、伸縮運動をする筋肉は関節を跨いで骨格と絡み屈伸運動に変換されている。しかも、骨格によって自重を支え機敏な動作が可能である。また、昆虫のように固い殻で覆われた生物もいるが、骨格の周りが筋肉で覆われた脊椎動物がより完成度が高いシステムである。屈伸運動のソフトアクチュエータは変形が誇張されて一見大きく動くが、伸縮率や発生力を定量的に評価し活用するのは難しい。この様にソフトアクチュエータは筋肉と同じように伸縮する材料が望ましい。

### 2.2 いろいろな電気応答性ポリマー

ソフトアクチュエータは柔軟さに特徴があり、大きく変形しても壊れないポリマーが最適である。しかも、電気に応答するポリマーは応答も速く制御が容易である。これらは、イオンあるいは電子による電導性を持つこと、また、電場や磁場に応答する誘電体あるいは磁性材料が候補となる。このような条件を満たすソフトアクチュエータ用のポリマー材料を Fig.2 に示す<sup>1-4)</sup>。上半分は伸縮運動、下半分は屈伸運動をする材料で、左側は低電圧、右側は高電圧に応答する。

これらのソフトアクチュエータにおける変形パターン (Deformation Pattern)、駆動電圧 (Voltage)、伸縮率 (Strain: Contraction Ratio)、収縮力 (Stress: Contraction Force)、応答時間 (Response Time)、サイクル寿命 (Cycle Life)、エネルギー変換効率 (Energy Efficiency)、さらに動作環境 (Environment)の典型的な特性を Table 1 に示す。最上段には骨格筋肉の特性を示す。その伸縮率は 25~30%、収縮力 0.4 MPa、応答速度 0.1s、更にもうその変換効率は 30~40%である。これらがソフトアクチュエータの当面の開発目標である。それぞれの材料の動作原理および特徴<sup>1-3)</sup>について簡単に説明する。他に、圧電ポリマーや液晶ポリマーなど様々な材料のソフトアクチュエータが提案<sup>2,3)</sup>されているが、変位が比較的小さいとして、ここでは割愛した。

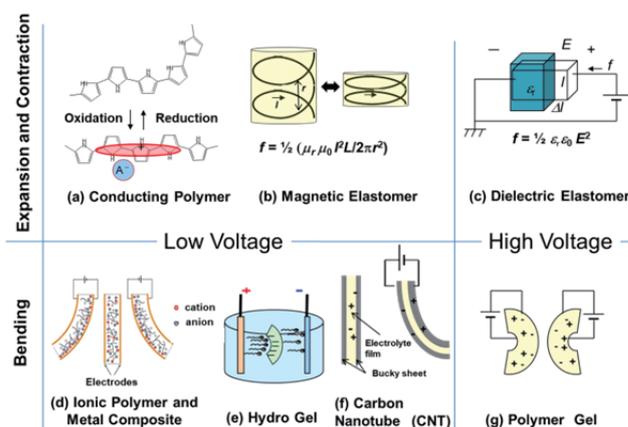


Fig.2 Various materials for Electroactive Polymer softactuators.

Table 1. Characteristics of various softactuators regarding with those of Fig.2

Materials	Deform. Pattern	Voltage (V)	Strain (%)	Stress (MPa)	Response Time (s)	Cycle Life	Efficiency (%)	Environ.	
Muscle	Expan. & Contraction	-	25~30	0.4	0.1	80 years	30~40	water	
a	Conducting Polymer	Swell & Shrink	1~2	39	>30	1~2	Δ	0.2~0.3 (>3)	Water or Organic Solvent
b	Magnetic Elastomer	Expan. & Contraction	<10	?	?	<0.1	⊙	○	Air
c	Dielectric Elastomer	Expan. & Contraction	>5,000	380	8	<0.1	⊙	>80	Air
d	IPMC	Bending	2~3	>3	30	0.1	○	○	Water
e	Hydrogel	Bending	2~3	-	-	x	-	-	Water
f	CNT	Bending	3~4	0.9	0.1	5	Δ	Δ	Organic Solvents
g	Polymer gel	Bending	>1,000	20	-	0.1	⊙	○	Air

Fig.2(a)に導電性ポリマー (Conducting Polymer)を示すように、低電圧の駆動で伸縮率および収縮力共に筋肉より優れていることから、最も注目されている。しかし、応答速度、サイクル寿命、変換効率など実用化への課題は多い。また、変換効率は 0.3%以下であるが、これは、電気化学サイクルが 2 次電池の動作であることから、放電による回収を考慮すると、3%以上と推定される。詳細な動作機構などについては後で述べる。

Fig.2(b)は比透磁率 ( $\mu_r$ )を持つ磁性体エラストマー (弾性体) にコイルを埋め込んだ構造のソフトアクチュエータである。この原理は、電磁気学でマックスウェル応力と呼ばれる力で、正負の電荷間に働く電界の引力に対して、電流によって生じる磁力で駆動する。図に示すようにコイル間に、 $\mu_r$  と電流 ( $I$ ) の 2 乗に比例し距離  $r$  の 2 乗に逆比例する磁力 ( $f$ ) によりエラストマーが収縮する。これまで磁場で駆

動する磁性ゲルアクチュエータは提案されているが、磁性体エラストマーにコイルを埋め込むアイデアはなかった。

Fig.2 (c) の誘電体エラストマーは、シリコンゴムあるいはアクリルエラストマーを挟んだ電極間に高電圧をかけることによって、誘電率 ( $\epsilon_r$ ) と電界 ( $E$ ) の 2 乗に比例する引力により変形させる。この引力はエラストマーを圧縮するためのエネルギーとして消費されるので、磁性体エラストマーと同様に、変位が大きい領域では効率は低下する。また、磁性体では大電流が問題となるのに対して、誘電体では高電圧が問題となる。

Fig.2 (d) は、ポリマーに側鎖として正あるいは負のイオン種を付加したイオン交換膜 (Ionic Polymer Membrane) の両面に金属電極 (Metal) をメッキした複合体 (Composite) である。その頭文字を取って IPMC と呼ばれる。イオン交換膜がプロトン (水素イオン) 透過膜の場合、両面の金属電極に電圧を印加すると、水和したプロトンが負極側に移動して、負極側が凸、正極側は凹に変形する。電極の極性を入れ替えることによって屈伸運動をする。

Fig.2 (e) はハイドロゲルのアクチュエータである。水で膨潤したハイドロゲルを両親媒性溶液に入れ、ハイドロゲルの両側の電極に交流電圧を印加することによってハイドロゲルが屈伸をする。即ち、両親媒性の分子が溶液中を泳動し、ハイドロゲルの片面が電界緩和により収縮して変形する。

ナノレベルの直径の炭素繊維をカーボンナノチューブ (CNT) と言い、これがシート上になったものがバッキーペーパー (Bucky Paper) である。このシート 2 枚を電極として電解液を含んだセパレータを挟んで 3 層構造の短冊状にしたものが Fig.2 (f) の CNT アクチュエータである。2 枚の電極間に電圧を印加すると、CNT シートは電導性が高くしかも比表面積が極めて大きくイオンや分子を取り込みやすいので、大量の正負イオンが対向電極に移動する。正負イオンの大きさの差分が両極の伸縮の差となり、極性を変えることによって屈伸運動をする。

Fig.2 (g) は揮発性の低い有機溶媒を含浸させたポリマーゲル (非水系ゲル) である。このゲルの両面に金箔などの電極を付け、高電圧を印加することによって、帯電した有機溶媒が電極に移動して屈伸運動をする。応答速度は 0.1s と早い、高電圧駆動が課題である。

## 2.3 電気応答性ポリマーの研究動向

Fig.3 は Scopus により検索した代表的な電気応答性ポリマーによるソフトアクチュエータの発表論文数、および国内で出願された導電性高分子アクチュエータの年次推移である<sup>4,5)</sup>。これらの研究は 1990 年初頭から始まり、2000 年から急激に増え始め 2010 頃から一時停滞したが、最近、増加傾向にある。増加傾向にある主な材料は Fig.3 に示す誘電体エラストマー (Dielectric Elastomer) で、その応答が速く安定した動作が理由と思われる。例えば、自立歩行する昆虫ロボットが作られ、デモンストレーションされている<sup>6)</sup>。この記事から電体エラストマーは、基礎研究から具体的な応用研究にフェーズが移行しつつあると思われる。

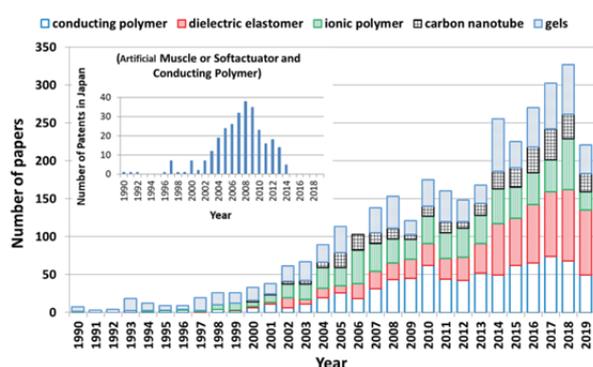


Fig.3 Research trend of Softactuators in typical materials, and number of Japanese patents on conducting polymers (Inset).

1991 年米国の R.H. Baughman は導電性ポリマーの酸化・還元による電導度や透過光などの変化の他に、形状変化がアクチュエータとして利用できると提案した<sup>7)</sup>。以来、導電性ポリマーによるソフトアクチュエータに関する研究は、最も盛んな研究対象となった。また、国内の特許申請件数は 2008 年に 40 件でピークを迎えたが、急速に減少して行き、ここ数年特許申請は無くなっている。即ち、実用化に向けた開発はされなくなった可能性がある。しかし、発表論文数は維持されており、捨てがたい魅力があるようだ。

1992 年には、長田らはハイドロゲルを水中に吊るしその上下に交流電場をかけ、ゲルーパーと称する移動体を這わせるデモンストレーションを行った<sup>8)</sup>。この研究が人工筋肉の実験による研究の草分

けである。同じ頃、小黒らは IPMC アクチュエータを発表した<sup>9)</sup>。これらは初演の快挙である。

1993年に平井らは、世界で初めてポリビニルアルコール (PVA) にジメチルスルホキシド (DMSO) 含むゲルを作製し、高電圧を印加することによって電場応答するアクチュエータを作製した<sup>10)</sup>。

R.H. Baughman が 1999年にCNTを電極に用いたアクチュエータを提案して以来、CNTアクチュエータの研究が始まった<sup>11)</sup>。良質なCNTが大量に安価に合成できるようになってソフトアクチュエータの研究が盛んになった。我が国でもイオン液体を電解質とした大気中で屈伸するCNTアクチュエータが開発された<sup>12)</sup>。

誘電体エラストマーによるソフトアクチュエータの研究は 1992年頃から千葉らによって先駆的な研究が始められた<sup>2,3)</sup>。現在はソフトアクチュエータ研究の主流となりつつある。磁性体エラストマーは、2013年に筆者が初めて提案したソフトアクチュエータである<sup>13)</sup>。その動作特性はまだ詳細に調べられていない。鉄粉などの磁性微粒子をシリコンゴムあるいはウレタンエラストマーに混練すると弾性が低下し、変位が小さくなるのが理由である。しかし、大きい変位を必要としない除震あるいはセンサとしての利用が見込まれる。

## 2.4 世界における組織的研究体制

我が国では、産総研の安積欣志、山梨大学の奥崎秀典らが中心となって日本材料学会 (MRS-J) の年会でソフトアクチュエータに関するシンポジウムや講演会を継続的に開催している。一方、日本機械学会および計測自動制御学会でもソフトアクチュエータに関心を示し、研究会や講習会などを企画している。しかし、次に述べる欧米の事例のように、材料面からのアプローチと応用からのアプローチは組織的に融合されていない。国内の Hard & Dry 技術でロボット技術を支えてきた技術者には Soft & Wet は馴染まないようだ。

米国では、カリフォルニア州パサディナの NASA ジェット推進研究所 (JPL)、Joseph Bar-Cohen が編集者として、ウェブ上で、1999年から電気応答性ポリマーアクチュエータに関する最新情報を WorldWide ElectroActive Polymer (WW-EAP) Newsletter に、年2回精力的に公開している。既に、21年目に入り 41報が刊行されている<sup>14)</sup>。更に、彼は毎年3～4月に米国西海岸で開催される SPIE Conference

で Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) のセッションを開催し、最新技術を発表する場となっている。そこでは参加者らが自作したソフトアクチュエータを実演する特別セッションが設けられている。過去に人と人工筋肉の腕相撲大会が開かれた<sup>14)</sup>。

欧州では EU のスイス、スウェーデン、フランス、イタリア、オーストリア、ドイツ、スペインなどから EuroEAP<sup>15)</sup> が組織され、毎年活発な研究会や情報交換、更に、研究支援なども行われている。2011年から「人工筋肉の科学に関するヨーロッパネットワーク (ESNAM) 賞」が設けられ、筆者が第一回目の受賞者となった<sup>16)</sup>。その賞状を Fig.4 に示す。受賞の理由は「導電性高分子による人工筋肉の分野において、長年に亘り顕著な功績を挙げた」とのことである。同時に長田氏は「ポリマーゲルに関して顕著な功績を挙げた」として受賞された。第一回の賞に日本人を選考した EU の審査委員の懐の深さに敬服した。



Fig.4 The first award of “European Scientific Network for Artificial Muscles”.

導電性高分子、ハイドロゲル、ポリマーゲル、IPMC、誘電体エラストマー、CNT など全ての材料を亘るソフトアクチュエータの研究は、殆ど日本人によって発見、もしくは初期の頃からイニシアティブを取って進められてきた。しかし、最近では中国からの研究発表が急速に増加している。これからも諸外国に出し抜かれないよう国家的な政策によって研究を推進すべきである。

### 3 導電性ポリマーによるアクチュエータ

導電性ポリマーの諸物性<sup>17,18)</sup>およびソフトアクチュエータの評価方法などについては、既に本学の紀要<sup>18,19)</sup>に詳細に説明しているのを省略する。導電性ポリマーは、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール(PPy)、ポリチオフェンをベースに様々な誘導体が合成されている。それらは、主に半導体としての特性向上で、例えば、移動度の高いn型、p型、更には配向化などが試みられてきた<sup>17)</sup>。しかし、アクチュエータの研究に用いられている材料は、殆ど既存の材料が対象となっている。中でも、PPyは伸縮率、収縮力、動作の安定性など他の材料に比べ優れた特性が得られている。

導電性ポリマーの伸縮率は、電解伸縮に用いる電解質のイオンが大きいほど大きい<sup>19-22)</sup>。このことは容易に想像でき、定性的にそのような結果が得られてきたが、定量的に詳細な検証はされていない。また、導電性ポリマーの密度、即ち、緻密さと異方性に対して、酸化によって挿入されたイオンの嵩が導電性ポリマーのマクロな形状変化にどのように反映されるかは知られていなかった。最近我々は、詳細に調べごく当たり前と思われる結論に至った。これらの結果の詳細については既に報告<sup>5,19,23)</sup>しているのので、ここではPPyによるアクチュエータの新奇な特性について紹介する。

#### 3.1 合成方法とモルフォロジー

導電性ポリマーの多くはモノマーを酸化重合することによって得られる。特に、電解酸化重合では酸化剤を必要としないため、酸化剤からの不純物が入らないので、良質なフィルムが得られる<sup>17)</sup>。このフィルムは、重合に用いた電解液の負イオンが取り込まれた酸化状態になるので、電解液によってモルフォロジーが大きく左右される。通常、電解重合によってPPyは緻密な膜として得られる<sup>19)</sup>。しかし、電解液に tetra-*n*-butylammonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imid (TBATFSI)の Methyl benzoate (MB) 溶液を用いると Fig.5 の写真で示すように、多孔質の膜が得られる<sup>20,21)</sup>。この膜はゲル状で伸縮率は30%を超える。概して、電解重合に用いる負イオンの分子量が大きい程、伸縮率の大きいフィルムが得られる<sup>21,22)</sup>。多孔質なPPyの形成メカニズムはよく判らないが、重合過程でポリマー鎖間に嵩高い溶媒やイオンが取り込まれ、自由空間が内包されるもの

と考えられる。このような多孔質な自由空間が伸縮率にどのように関係するのか詳細は大変興味深い。

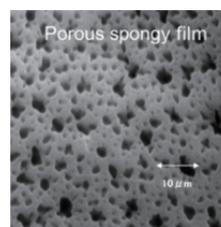


Fig.5 Porous PPy film obtained by electrodeposition in TBATFSI/MB solution.

#### 3.2 導電性ポリマーの伸縮率の直接測定

ソフトアクチュエータの変形パターンの中で、伸縮率および収縮力を直接測定できるのは、Fig.2の上半分に示す伸縮パターンのアクチュエータである。屈曲パターンは曲率から伸縮率を推定できるが間接的で、しかも収縮力の測定も難しい。導電性ポリマーの電気化学反応と伸縮率を同時に測定できるセルを作製した。Fig.6(a)は重り (Weight)を引き上げるプルタイプと(b)は重りを押し上げるプッシュタイプである<sup>23)</sup>。これらのセルは電気化学反応を測定する作用電極 (WE)、対向電極 (CE)および参照電極 (RE)を備え、レーザー変位計により試料の長さの変化を同時に測定できる。プルタイプはセル下端のピンホールからの液漏れを防ぐ工夫が必要、プッシュタイプでは可動部分 (Moving part)と反射板 (Reflector)の重さが気になるが、フィルムの収縮力から、それらは問題ないことが判っている。

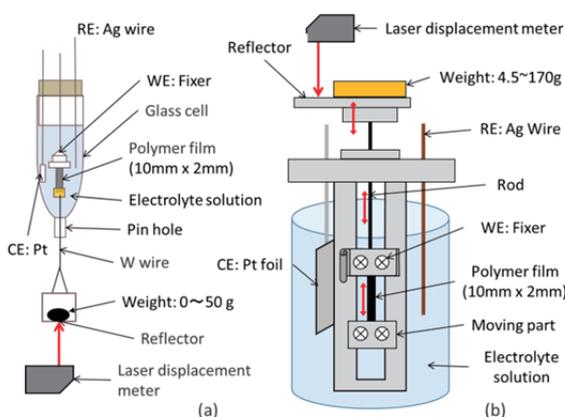


Fig.6 Apparatuses for direct measurement of film length during electrochemical actuation (a) pull type, and (b) push type.

### 3.3 クリープ変形と電気化学伸縮

材料に大きい張力荷重を加えると、クリープ変形と呼ばれる迂りながら不可逆的に伸びる変形が起こる。軟らかいポリマーでは起こりやすく、位置決め (Positioning) の精度に関わってくる。クリープ変形の中には、ポリマーの一軸配向、ズレおよび部分的破断などがあり、張力を除くとある程度回復する<sup>24,25)</sup>。特に、導電性ポリマーが電気化学な酸化・還元反応をしている過程では、クリープ変形は顕著に起こる。これはポリマーの中でイオンが激しく運動し、架橋点を除いてポリマーが流動的になっているためである。

アクチュエータの収縮率の張力依存性の測定には、クリープ変形が常に付随するので、それを除いて伸縮率を求める。Fig.7はPPyを16.2 MPaの張力下で2mV/sの掃引速度で電気化学サイクルしたときの伸び率の時間依存性を示す<sup>23)</sup>。実線は酸化・還元により伸縮する応答で、クリープ変形は破線で示すようにはほぼ一定速度で起こる。その傾きからクリープ速度 (Creep rate;  $C_{rate}$ ) を定義する。クリープ速度は張力が増加すると、ほぼ比例して大きくなる。

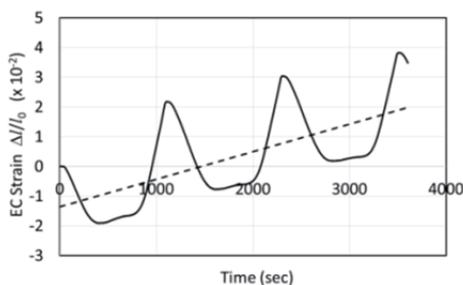


Fig.7. Typical response of creep under tensile stress at 16.2 MPa in PPy film prepared from TBAClO<sub>4</sub> and cycled in aqueous solution of 1M NaNO<sub>3</sub>.

Fig.8はTBAClO<sub>4</sub>/MBを用いて電解重合したPPyフィルムの各種電解液中でのクリープ速度の張力依存性である。多少のバラつきはあるが $C_{rate}$ は張力に依存してほぼ直線的に増加することから、その傾きをクリープ係数 (Creep Coefficient) として定義することができる。Fig.8の傾きからクリープ係数は $4.1 \times 10^{-12} \sim 8.3 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と評価できるが、負イオンの大きさとはあまり相関はなく、平均値は $5.8 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった<sup>23)</sup>。PPyの合成方法や電解重合に用いる塩によって、フィルムのモルフォロジ

一や架橋度が変わるため、クリープ係数はフィルムの作製方法に依存する。クリープ変形を抑制するには、架橋点を多くすればよいが、硬くなり伸縮率が低下するトレードオフの関係にある<sup>26)</sup>。

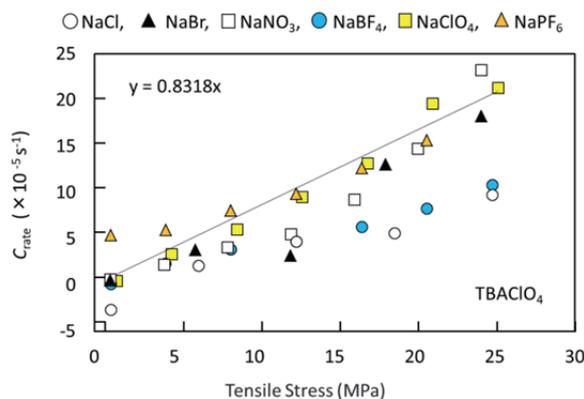


Fig.8 Tensile stress dependence of  $C_{rate}$ s in PPy films prepared from TBAClO<sub>4</sub> cycled in various electrolytes.

実用上、クリープ変形は厄介な問題である。しかし、このクリープ変形は一定の張力を常に印加すると起こるので、張力を除いて適当な電圧波形で電気化学サイクルを行うとクリープ変形は回復し、ほぼ元の長さに戻る。Fig.9はPANiフィルムを1M HCl中で電気化学サイクルを行い、張力を印加および除いた過程で見られる伸縮率の時間応答である。図中の数値は伸縮率、MPaは張力荷重である。張力がかかるとクリープ変形が起こり、除くと回復する様子が判る<sup>24,25)</sup>。これは興味ある現象で、その理由は延伸あるいは迂っていたポリマー鎖が熱緩和によって元の状態に戻るためと思われる。

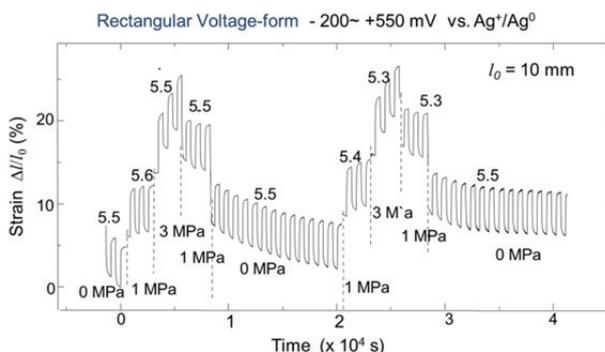


Fig.9 Recovery of creeping by release of tensile loads in PANi film.

更に、クリープ変形に関連して起こる興味ある現象は、形状記憶（メモリ効果）である。クリープ変形が起こっている伸びた状態で電位走査を止めるとその形状が維持され、しかも、荷重を除いても保存される。このメモリ効果は、導電性ポリマーの酸化状態が負イオンを取り込み、イオン架橋が形成されていることによる<sup>24,25)</sup>。当然、荷重を除いて電気化学サイクルを繰り返すと、クリープ変形は回復する。

### 3.4 伸縮のメカニズム

酸化されていない導電性ポリマー、例えば、塩基性ポリアニリン (PANi-EB) やポリチオフェン (PT) は疎水性で、通常のポリエチレンなど絶縁性ポリマーと同様に水を弾く。しかし、酸化した導電性ポリマーは塩の状態に富み、しかも分子鎖間の結合がファンデルワールスで緩く水分子が透過しやすいため、吸水性ポリマーゲルと同じ様に高い吸湿性を示す。大気中の湿度と平衡して湿潤状態にあり、水に浸すと更に吸水して膨潤する。

酸化した導電性ポリマーを電解液に入れ電気化学的に還元すると、水和した負イオンが放出され、ポリマーは収縮する。その放出された体積から水和したイオンの半径を求めると、結晶イオン半径と自由水中の水和イオン半径のほぼ中間になり、つじつまの合った結果が得られた<sup>5,19)</sup>。これらのことから、導電性ポリマーは水和したイオンにより等方的に膨潤すると結論できる。

### 3.5 収縮力の張力負荷依存性

アクチュエータにおける収縮力の起源は、原理的にポリマーの弾性力によることが、これまでの研究から明らかになっている<sup>23)</sup>。例えば、誘電体エラストマーは概ねフックの法則に従う変形の領域で稼働している。しかし、導電性ポリマーの電気化学伸縮では、酸化・還元によってイオンが入り出し、しかも、イオン架橋が生成・消滅して、ヤング率（物性）は常に変化している。例えば、PPy における酸化状態のヤング率は還元状態より約 3 倍大きい<sup>25)</sup>。

Fig.10 は TBACF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/MB 溶液を用いて電解重合した PPy アクチュエータのクリープ変形を除いた伸縮率の張力負荷依存性である<sup>22)</sup>。伸縮率の張力負荷依存性はアクチュエータの仕様を示す重要な

データである。Fig.10 は、収縮率は掃引速度に依存し、掃引速度が 100mV/s では最大収縮力が 49MPa で 10mV/s の 21MPa より大きい収縮力が得られている。この理由はよく判らないが、ここで注目すべき点は、収縮率が引張負荷に対してほぼ直線的に減少している結果である。

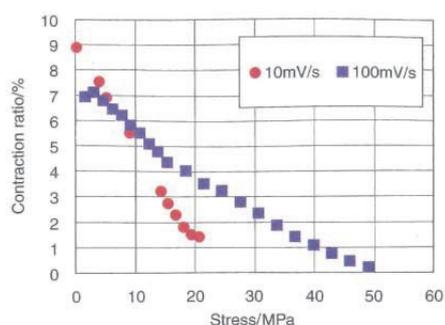


Fig.10 Tensile stress dependence of contraction ratios in PPy film prepared from TBACF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/MB and electrochemically cycled in 1.0M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> at scan rates of 10 and 100 mV/s.

収縮率 ( $\Delta l/l_0$ ) が張力負荷 ( $f$ ) に対して直線（線形）的に減少する場合、その経験式は Eq.(1)に示すように一次関数で近似できる<sup>19,25)</sup>。Eq.(1)は伸縮の過程で弾性体の物性、即ち、ヤング率が変化しないことが前提である。無負荷の  $y$  切片を最大伸縮率 ( $\Delta l_m/l_0$ ) とし、収縮力と引張負荷が釣り合う  $x$  切片を最大収縮力、即ち、抗力 (blocking force)  $f_0$  (Pa) と定義すると、電気化学応力 ( $E$ ) は Eq.(2)で与えられる。 $E$  はアクチュエータ剛性 (actuator stiffness) で、弾性体がフックの法則に従う領域で定義されるヤング率 ( $Y$ ) と等価な物理量である。

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta l_m}{l_0} - \frac{f}{E} \quad (1)$$

$$E = \frac{f_0}{\Delta l_m/l_0} \quad (2)$$

前述のように電気化学的な伸縮は酸化・還元過程の結果で、物性は常に変化し非線形に応答すると考えられる。Fig.11 は TBAClO<sub>4</sub>/MB 溶液を用いて電解重合した PPy フィルムを 1.0M の各種 Na 塩を用いて、2mV/s の掃引速度で測定した伸縮率の張力負荷依存性である<sup>23)</sup>。電解重合に用いた電解質と掃引

速度に違いはあるが、Fig.10とは異なった結果である。

Fig.11は負イオンが大きい程、伸縮率は大きいですが、引張負荷が増加すると伸縮率は大きく減少する。一方、小さい負イオンのCl<sup>-</sup>あるいはBr<sup>-</sup>では伸縮率は小さいが、大きい負荷まで伸縮率は殆ど変わらない。2次関数で近似する理論的根拠はないが、Eq.(3)に示す2次関数でFig.11のNaClO<sub>4</sub>の結果を解析すると、実線のように実験値とうまく一致する。Eq.(3)の $f=0$ から $c = \Delta l_m/l_0$ 、また、 $\Delta l/l_0 = 0$ から $f$ の2次方程式を解き、正の根を $f_0$ とすると、Eq.(2)から $E$ を求めることができる<sup>23)</sup>。

$$\Delta l/l_0 = -af^2 + bf + c \quad (3)$$

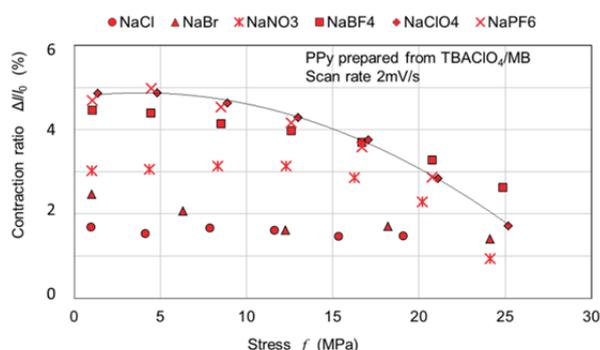


Fig.11 Tensile stress dependences of contraction ratios in PPy film prepared from TBAClO<sub>4</sub>/MB and electrochemically cycled in various salts at the scan rate of 2mV/s.

以上の結果を Table 2 にまとめる<sup>23)</sup>。TBABF<sub>4</sub>とTBAClO<sub>4</sub>の電解質を用いて電解重合して得られたPPyの電導度( $\sigma$ )、ヤング率( $Y$ )を示す。更にそれぞれNaBF<sub>4</sub>とNaClO<sub>4</sub>の電解液中で動作させたアクチュエータの剛性( $E$ )、最大伸縮率( $\Delta l_m/l_0$ )、抗力( $f_0$ )およびクリープ係数を示す。電解重合に用いる電解質によって電導度と剛性が異なり、電導度が大きいフィルム程柔軟で伸縮率は大きいですが、抗力は小さく、クリープ変形は起こりやすいという結論に至る。特に、 $Y$ と $E$ はよく一致している。導電性ポリマーにおいて、電導度が高い材料は $\pi$ 共役で架橋や乱れが少ないので柔軟で、そのためクリープ変形が起こりやすいと考えられ、結果は矛盾しない。

Table 2. Summary of PPy softactuators in Electrical

conductivity ( $\sigma$ ), Young moduli ( $Y$ ), actuator stiffness ( $E$ ), maximum strains ( $\Delta l_m/l_0$ ), blocking forces ( $f_0$ ) in PPy actuators prepared and EC cycled in BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Anions for Prep. & EC cycle	$\sigma$ (S/cm)	$Y$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\Delta l_m/l_0$ (%)	$f_0$ (MPa)	$C_{\text{coeff.}}$ ( $\times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	63	1.1	1.0	3.6	37	4.6
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	160	0.64	0.65	4.8	31	8.8

伸縮率が張力に対して非線形に依存する Fig.11の結果は大変興味深い。即ち、張力負荷が大きくなっても伸縮率は殆ど変化しないが、ある張力以上で急激に伸縮率が低下することを示している。例えば、人が物を持ち上げるとき、重量が増えても同じ高さまで持ち上げられるが、ある重さ以上になると急に上げられなくなる実際の筋肉と同じような振る舞いである。

この理由として、次のようなモデルが提案できる。電解重合によって形成されるポリマーは酸化状態で、水和した負イオンがポリマーに取り込まれた構造になっている。仮説として、負イオンはポリマー鎖の架橋による網目(メッシュ)に取り囲まれ、その大きさは重合に用いる負イオンの大きさで決まる。このことは、重合に用いた負イオンより大きい負イオンで電解反応をさせると伸縮し難いが、小さいイオンでは負荷に関係なく伸縮できるとすれば説明できる。しかし、詳しく調べていくと、基礎的な現象もまだ判っていないことが多くあることに気付く。

#### 4. おわりに

ロボットの要素技術の中で、ロボットを革新すると思われる駆動装置について、現在研究されているソフトアクチュエータの材料とその特徴、問題点などを解説した。材料には様々な用途に適した特性があり、特定の材料に絞り込むことは出来ない。ここでは導電性ポリマーによるソフトアクチュエータの動作原理、特徴、および課題について述べた。ロボットに要求される仕様と現状の導電性ポリマー材料の特性には、大きいギャップと課題があり、このままでは実用化は難しいと言わざるを得ない。例えば、駆動電圧と変位のヒステリシス、クリープ変形、応答速度および繰り返し寿命などである。その課題がブレークスルーできるものなのか、不可能

なのか判断が難しい。

冒頭に述べたように、空想できる科学技術は実現することは間違いない。とすれば、現在、研究開発が行われている材料ではないかも知れない。その一つとして、新規な磁気エラストマーによるソフトアクチュエータを提案した。これも同じように多くの課題を抱えているが、殆ど研究は手つかずの状態、今後の進展が期待できる。また、現在は電気による駆動を研究しているが、将来はバイオマスを直接利用するような、より生体に近い人工筋肉の研究が期待される。実際、そのような研究が始まっている。

#### 謝辞

本研究の一部は科研費(16K06280)の補助によることを付記し、謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 長田義人 編 「ソフトアクチュエータ開発の最前線」エヌティーエス (2004).
- 2) 長田義人・田口隆久 「未来を動かすソフトアクチュエータ-高分子・生体材料を中心とした研究開発-」シーエムシー出版 (2016).
- 3) K. Asaka, H. Okuzaki, "Soft actuators –Materials, Modeling, Applications and Future Prospective", *Springer* (2019).
- 4) 金藤敬一「導電性高分子によるソフトアクチュエータの研究動向、特性および課題」(株)技術情報協会、[アクチュエータの新材料、駆動制御、最新応用技術] (2017). pp.11-23.
- 5) K. Kaneto, F. Hata, S. Uto, "Structure and size of ions electrochemically doped in conducting polymer", *J. Micromechanics and Microengineering*, Vol.28 (2018) 054003 (6pp).
- 6) [https://ndeeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/newsltr/WW-EAP\\_Newsletter20-2.pdf](https://ndeeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/newsltr/WW-EAP_Newsletter20-2.pdf).
- 7) R.H. Baughman, "Conducting polymers in redox devices and intelligent materials systems" *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, Vol.51, No.1 (1991) pp.193-215.
- 8) Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, "A polymer gel with electrically driven motility", *Nature*, Vol. 355 (1992) pp.242-244.
- 9) K. Oguro, Y. Kawami, and H. Takenaka, "イオン導電性高分子膜-電極接合体の低電圧刺激による屈曲" *J. Micromachine Soc.*, 5, 27 (1992) (in Japanese).
- 10) T. Hirai, H. Nemoto, T. Suzuki, S. Hayashi, and M. Hirai, "Actuation of Poly (Vinyl alcohol) Gel by Electric Field", *J. Int'l. Mater. Sys. Struct.*, Vol.4, (1993) pp.277-279.
- 11) R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, "Carbon nanotube actuators", *Science*, Vol. 284 (1999) pp.1340-1344.
- 12) T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, T. Aida, "Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel", *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol.44, No.16 (2005) pp. 2410-2413.
- 13) 金藤敬一、特許第 5267907 号「磁気力によるアクチュエータ及びそれを用いた駆動装置、並びにセンサ。
- 14) <http://ndeeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/WW-EAP-Newsletter.html>.
- 15) <http://www.euroeap.eu/index.php/committees>.
- 16) <http://www.euroeap.eu/index.php/40-webpages/photos/92-euroeap-2011-award-ceremony-photos>.
- 17) 小野田光宜、金藤敬一、大澤利幸、吉野勝美、「有機イオントロニクス」森北出版 (2016).
- 18) 金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁、「導電性高分子が触媒するバイオ燃料電池の作製と発電特性」、*大阪工業大学紀要*、Vol. 62, No. 2 (2017) pp.13-24.
- 19) 畑文人、宇戸禎仁、金藤敬一、「導電性高分子を用いたソフトアクチュエータの伸縮メカニズム」、*大阪工業大学紀要*、Vol. 63, No. 2 (2018) pp.1-7.
- 20) S. Hara, T. Zama, W. Takashima and K. Kaneto, "Gel-like Polypyrrole Based Artificial Muscles with Extremely Large Strain", *Polymer Journal*, Vol.36, No.11 (2004) pp.933-936.
- 21) S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto, "Free-standing gel-like polypyrrole actuators doped with bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide exhibiting extremely large strain", *Smart Mater. Struct.* Vol.14 (2005) 1501-1510.

- 22) T. Zama, S. Hara, W. Takashima, K. Kaneto, "Comparison of Conducting Polymer Actuators Based on Polypyrrole Dope with  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  and  $\text{ClO}_4^-$ ", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol.78, No.3 (2005) pp.506-511.
- 23) K. Kaneto, F. Hata and Sadahito Uto, "Mechanisms of Contraction Force in Conducting Polymer Polypyrrole Softactuator", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* Vol.44, No.3 (2019) pp.79-84.
- 24) K. Tominaga, H. Hashimoto, W. Takashima, K. Kaneto, "Training and shape retention in conducting polymer artificial muscles", *Smart Mater. Struct.* Vol.20, (2011) 124005(6pp).
- 25) K. Kaneto, "Research Trends of Softactuators based on Electroactive Polymers and Conducting Polymers", *J. Physics: Conference Series*, 704 (2016) 012004. Doi:10.1088/1742-6596/704/1/012004.
- 26) K. Tominaga, K. Hamai, B. Gupta, Y. Kudoh, W. Takashima, R. Prakash and K. Kaneto, "Suppression of Electrochemical creep by cross-link in polypyrrole soft actuators", *Physics Procedia*, Vol.14 (2011) pp.143-146.

