

# 信州大学審査学位論文

ポリジメチルシロキサン複合体の電場応答性  
—極性基含有化合物の添加効果—

2022年9月

田村 諭

# 目 次

概 要 .....	- 1 -
<b>第 1 章 序論 .....</b>	<b>- 3 -</b>
1.1 研究背景 .....	- 3 -
1.2 高分子アクチュエータの種類 .....	- 4 -
1.2.1 高分子ゲル .....	- 5 -
1.2.2 導電性高分子 .....	- 6 -
1.2.3 誘電エラストマー .....	- 6 -
1.2.4 電気駆動型の材料と特徴 .....	- 7 -
1.2.5 シリコンアクチュエータ .....	- 7 -
1.3 日本特許出願件数推移 .....	- 8 -
1.4 誘電体 .....	- 9 -
1.4.1 誘電体の分極 .....	- 10 -
1.4.2 誘電緩和 .....	- 12 -
1.5 空間電荷分布 .....	- 13 -
1.5.1 空間電荷 .....	- 13 -
1.5.2 パルス静電応力 (PEA) 法 .....	- 14 -
1.5.3 PEA 装置 .....	- 16 -
1.6 研究目的と論文内容 .....	- 17 -
参考文献 .....	- 18 -
<b>第 2 章 極性基含有化合物の影響 .....</b>	<b>- 24 -</b>
2.1 緒言 .....	- 24 -
2.2 実験 .....	- 25 -
2.2.1 PDMS 極性基含有化合物複合体 .....	- 25 -
2.2.2 複合体の作製 .....	- 29 -
2.2.3 比誘電率 .....	- 30 -
2.2.4 圧縮弾性率 .....	- 30 -
2.2.5 空間電荷分布 .....	- 31 -
2.2.6 屈曲変形 .....	- 32 -
2.3 結果と考察 .....	- 33 -

2.3.1	複合体の硬化状態 .....	- 33 -
2.3.2	極性基含有化合物の屈曲変形に及ぼす効果 .....	- 33 -
2.3.3	圧縮弾性率 .....	- 34 -
2.3.4	比誘電率 .....	- 35 -
2.3.5	空間電荷分布 .....	- 36 -
2.3.6	屈曲変形挙動 .....	- 40 -
2.4	結論 .....	- 43 -
	参考文献 .....	- 43 -
<b>第3章</b>	<b>PDMS/シアノエチルスクロース複合体の形態と電場応答性</b> .....	<b>- 45 -</b>
3.1	緒言 .....	- 45 -
3.2	実験 .....	- 46 -
3.2.1	PDMS/CR-U 複合体作製 .....	- 46 -
3.2.2	溶液粘度 .....	- 48 -
3.2.3	引張弾性率 .....	- 48 -
3.2.4	断面構造 .....	- 49 -
3.2.5	表面組成 .....	- 49 -
3.2.6	インピーダンスと比誘電率 .....	- 49 -
3.2.7	表面抵抗率 .....	- 49 -
3.2.8	屈曲変形 .....	- 49 -
3.2.9	空間電荷分布 .....	- 50 -
3.3	結果と考察 .....	- 51 -
3.3.1	断面構造 .....	- 51 -
3.3.2	表面組成分析 .....	- 53 -
3.3.3	表面抵抗率 .....	- 55 -
3.3.4	PDMS/CR-U 溶液の相分離と形態 .....	- 56 -
3.3.5	引張弾性率 .....	- 63 -
3.3.6	比誘電率と誘電緩和 .....	- 63 -
3.3.7	インピーダンスと静電容量 .....	- 66 -
3.3.8	屈曲変形挙動 .....	- 70 -
3.3.9	空間電荷分布 .....	- 76 -
3.3.10	屈曲変形とヘテロ電荷ピーク値 .....	- 81 -
3.3.11	屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程 .....	- 82 -

3.3.12 屈曲変形の検証実験 .....	- 88 -
3.3.13 屈曲変形機構 .....	- 92 -
3.4 結論 .....	- 94 -
参考文献 .....	- 95 -
<b>第 4 章 PDMS/フルオロアルキル変性シリコーンオイル複合体とフルオロシリコーンエラストマー .....</b>	<b>- 98 -</b>
4.1 緒言 .....	- 98 -
4.2 実験 .....	- 99 -
4.2.1 試料作製 .....	- 99 -
4.2.2 断面構造 .....	- 99 -
4.2.3 屈曲変形 .....	- 100 -
4.2.4 空間電荷分布形成過程 .....	- 100 -
4.3 結果と考察 .....	- 100 -
4.3.1 断面構造 .....	- 100 -
4.3.2 PDMS/フルオロアルキル変性シリコーンオイル含有複合体 (PDMS/FL)-	- 101 -
4.3.3 フルオロシリコーンエラストマー (F-PDMS) .....	- 106 -
4.3.4 PDMS/FL と F-PDMS の屈曲変形挙動の違い .....	- 111 -
4.4 結論 .....	- 112 -
参考文献 .....	- 112 -
<b>第 5 章 電場下の極性基含有化合物の挙動 .....</b>	<b>- 114 -</b>
5.1 緒言 .....	- 114 -
5.2 実験 .....	- 114 -
5.2.1 溶液の調製 .....	- 114 -
5.2.2 溶液流動 .....	- 115 -
5.2.3 溶液上昇 .....	- 116 -
5.3 結果と考察 .....	- 117 -
5.3.1 溶液流動 .....	- 117 -
5.3.2 溶液上昇 .....	- 117 -
5.4 結論 .....	- 120 -
参考文献 .....	- 121 -



総括 .....	- 122 -
<b>Paper Publication List</b> .....	- 124 -
学会発表 .....	- 125 -
<b>Patent List</b> .....	- 125 -
謝辞 .....	- 126 -

## 概 要

近年、高分子材料は他の有機材料や無機材料などと複合化することにより、材料自体が環境の変化に応じて適切かつ自律的に機能する材料として、情報技術や加工技術などの周辺技術と協奏的に発展している。光、温度、圧力、電場、磁場などの環境変化を鋭敏に感知することにより、形状、物性などを可逆的に制御できる自律応答材料が注目されている。なかでも、電場による形状変化である電場応答機能を制御可能にした高分子アクチュエータは従来型のアクチュエータと比較して、柔軟性、軽量、成形性、設計の自由度が高いなどの特徴を有しており、しなやかさを特徴としたアクチュエータや人工筋肉への応用に期待が高まっている。シリコーンは耐溶剤性、耐熱性などの高機能特性を有した弾性率と成形性の自由度が高いエラストマーであり、高分子アクチュエータとして有望な材料であるが、高い絶縁性から電場による駆動が難しいとされてきた。

本研究ではシリコーンの一種であるポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた電場応答性材料の開発を目的とし、PDMS に極性基含有化合物を添加した複合体フィルム(以下、複合体と略記)を作製した。電場応答性の指標の一つである屈曲変形に及ぼす極性基含有化合物の影響を調査するため、複合体の断面構造の観察や電気的特性の評価、空間電荷分布の解析などを行い、変形機構の解明を目指した。その結果、複合体は電氣的に活性な誘電アクチュエータ材料になる可能性を見出し、屈曲変形機構は厚さ方向での非対称な空間電荷分布により説明が可能であると結論付けた。

第 1 章の序論では研究背景と目的について述べ、高分子アクチュエータの概略と誘電現象および空間電荷分布に関して記述した。

第 2 章では複合体の屈曲変形に及ぼす極性基含有化合物の影響を検討した。極性基含有化合物として、カルボキシル基 (-RCOOH)、フルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、アミノ基 (-RNH<sub>2</sub>) などを有する変性シリコーンオイル、分子内にシアノ基 (-CN) を有するシアノエチルスクロース (CR-U)、イオン液体などを使用した。これらを付加反応型 PDMS に添加して複合体を作製した。複合体の両表面に電極として極めて薄い金箔を貼り、電場を印可した。その結果、フルオロアルキル基変性シリコーンオイル (FL) 含有複合体 (PDMS/FL) と CR-U 含有複合体 (PDMS/CR-U) が実質的な屈曲変形を示した。屈曲変形は極性基含有化合物の含有量の増加にともない増加した。また、電場のおおよそ二乗に比例した増加を示し、マクスウェル応力で近似できた。複合体の電荷分布は陽極と陰極で非対称な空間電荷分布を示し、試料内部の電荷蓄積は極性基含有化合物の含有量や電場の増加とともに増加した。

第 3 章では PDMS/CR-U 複合体の屈曲変形挙動と形態(相分離と断面構造)の関係を

調査した。複合体作製の際、CR-U は高粘度で PDMS との混合が難しかったため、CR-U をその良溶媒であるアセトン (ACT) とテトラヒドロフラン (THF) またはこれらの割合を変えた溶媒に溶解し、粘度を下げて PDMS に添加した。使用した溶媒により複合体の構造は大きく異なった。THF の割合が大きい溶媒で作製した複合体は PDMS マトリックス中に比較的大きな球状の CR-U が分散した形態が観測された。加えて、片側にスキン層を有する非対称な断面構造を示した。他方、ACT の割合が大きい溶媒で作製した複合体は小球径 CR-U がフィルム全体に均一に分散した対称構造を示した。複合体に電場を印加したところ、対称構造の複合体では、ほとんど屈曲変形は観測されなかった。これに対し、表面にスキン層を有する非対称な複合体は電場の印加により、スキン層側とは逆の方向に変形する屈曲挙動を示した。この屈曲方向は電場を反転させても変わらなかった。空間電荷分布測定から、非対称構造の複合体ではスキン層付近だけに電荷の蓄積が認められる非対称な分布を示した。他方、対称構造の複合体では電荷の蓄積は認められなかった。これらの結果から、屈曲変形の要因はスキン層付近に蓄積した電荷同士の反発により、スキン層が伸長したものではないかと結論した。

第 4 章では PDMS/FL の屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程の関係を調査した。併せて複合体ではないが、PDMS 鎖にフルオロアルキル基が結合した縮合反応型のフルオロシリコーンエラストマー (F-PDMS) についても同様な調査を行った。その結果、PDMS/FL 複合体の電場印加中の屈曲変形は保持されるが、F-PDMS の屈曲変形は電場印加直後に大きな変形と急激に減少する緩和現象を示し、フルオロアルキル基の分布状態が電場応答機構を支配していることを示唆した。

第 5 章では極性基含有化合物の電場下の流動現象を観測することにより、電荷担体としての可能性を調査した。CR-U と FL は陽極への流動現象を示し、シアノ基とフルオロアルキル基が電荷担体としての役割を担っていることを確認した。

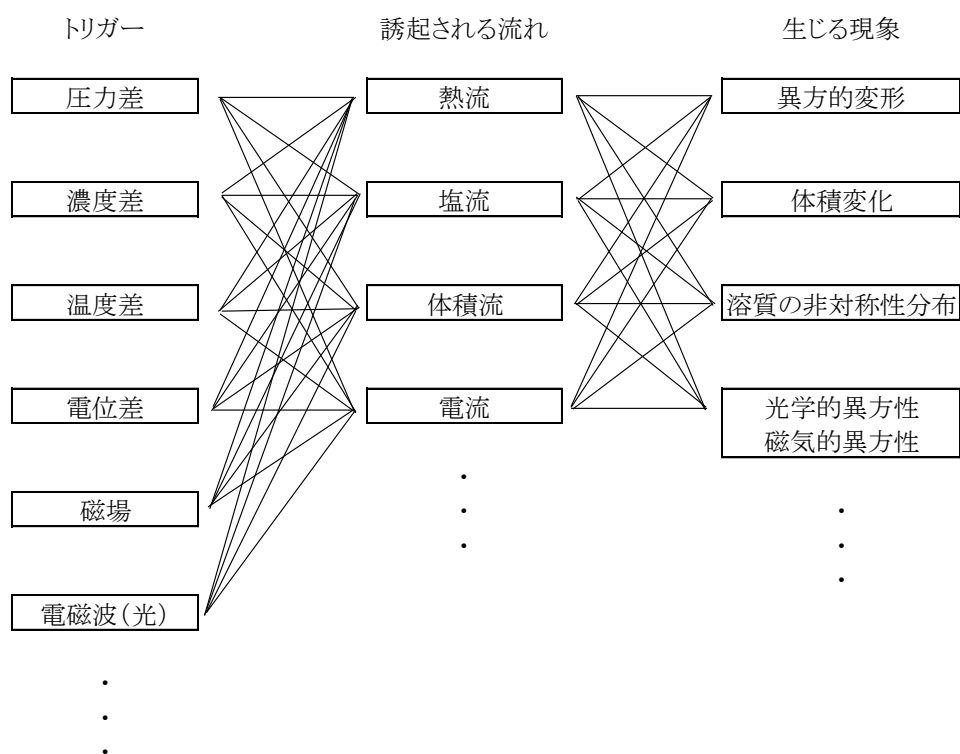
本研究で得られたこれらの成果は今後の誘電アクチュエータの開発に大いに役立つものと考えている。

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

デジタル革命である第三次産業革命を経て、さらなる科学技術の進歩により第四次産業革命とも言われる時代にさしかかっている。科学技術が人工知能、ロボット工学、バイオテクノロジー、量子コンピューター、自動運転、生物学、農業工学などの多岐にわたる分野に影響を与え、大きく社会活動を変革している。

今後の社会は情報環境がみえないかたちで社会に溶け込み、人間の状態を感知し、環境の側から必要な情報を提供することにより、「快適」「安心」「安全」な環境を保つアンビエント社会に向かっている<sup>[1-1]</sup>。近年、高分子材料は固有の性質や材料を組み合わせることにより、材料自体が環境や状態の変化に応じて適切かつ自律的に機能する材料として、情報技術や加工技術などの周辺技術と協奏的に発展している。環境変化や状態の変化はトリガー(外部刺激)因子と生じる現象との関係で考えられ、**Figure 1-1** に示すように、一つの因子が複数の現象を誘起する。



**Figure 1-1.** トリガー因子と変化の関係 <sup>[1-1]</sup>

今後、さらに高分子材料は光、温度、圧力、電場、磁場などの環境変化を鋭敏に感知することにより形状、物性などを可逆的に制御できる自律応答材料としての材料構築が望まれている<sup>[1-1][1-2]</sup>。

高分子アクチュエータは外部刺激による形状変化を制御可能にした「しなやかさ」を特徴としたデバイスである。おもなアクチュエータ(駆動装置)はロボット、インクジェットプリンター、自動車部品、カメラなどの機器に使用されており、エネルギーを機械的動作に変換するデバイスである。空気圧、油圧、電磁気などのエネルギーを使用した今までのアクチュエータは優れた機械的応答性を示すが、ハードでエネルギー効率の悪さと重い材料であることが問題であった。他方、おもに電場による形状変化である電場応答機能を制御可能にした高分子アクチュエータは、従来型のアクチュエータに比べて柔軟性、軽量、成形性などに優れた材料であり、設計の自由度が高いデバイスである。その特徴を生かして、優しく動くロボットや人工筋肉などへの応用研究が行われており、多くの課題のある少子高齢化や医療現場で、人との親和性や安全性に配慮したアクチュエータとして、実用化への期待が近年高まっている<sup>[1-3]</sup>。

また、電場で応答する高分子材料は電気活性高分子 (Electro active polymer, EAP) として知られており、電気エネルギーを機械的仕事に変換したり、逆に機械的エネルギーを電気エネルギーに変換したりすることが可能である。材料自身がセンサーでかつアクチュエータとなり得る材料で、「スマートマテリアル」とも呼ばれており、システムの簡略化や小型化が可能な材料である。最近ではセンサー、アクチュエータ、電子回路などを微細加工技術により、一つの基盤に集積化した微小電気機械システム (Micro electro mechanical systems, MEMS) を応用したウェアラブルデバイスとして、血圧、心拍数などの情報を逐次得るための機能が研究されている<sup>[1-4][1-5]</sup>。今後、センサー、知能・制御系、駆動系などの要素を備えたシステムはデジタル化の進展、クラウドのネットワーク基盤の充実、AI の進歩などを背景に構築され、現実社会のモノやヒトにアクセスし、駆動させるという構造が生まれることが予想される<sup>[1-6]</sup>。将来、IoT が進化した世界では、高分子アクチュエータを含む駆動系デバイスの研究が進み、知能・制御系によって社会のさまざまな場面で多様なロボット機能などが提供できるようになると考えられ、高分子アクチュエータは新しいライフスタイルや高齢化社会の生活の質 (Quality of life, QOL) 向上の目的として注目されており、期待するところは大きい。

## 1.2 高分子アクチュエータの種類<sup>[1-3]</sup>

現在、高分子アクチュエータは広く世界で研究されている。これは A. Katchalsky らの

ポリアクリル酸ゲルが pH の増加にともない、カルボン酸イオン間に作用する静電反発力によって延伸され、逆に、中和するとコイル状になる可逆応答性の報告<sup>[1-7]</sup>にはじまる。その後、アゾベンゼンのフォトクロミック材料の光異性化による分子構造変化の研究<sup>[1-8]</sup>や 1990 年代後半のスマートマテリアルの概念が導入され活発化した。固体アクチュエータは高分子ゲル、導電性高分子、誘電エラストマーなどの材料により実用化に向けて開発されている。近年、カーボンナノチューブ (CNT) は非常に高い電気伝導、強度が強く軽量、比表面積が大きいなどの特性を生かし、他の材料と複合的に使用されている。

高分子アクチュエータは大きく分類すると **Table 1-1** に示すように、高分子ゲル、導電性高分子および誘電エラストマーに分けられ、外部刺激により形状や体積変化が起きるデバイスである。言い換えれば、高分子アクチュエータは外部刺激に対する分子レベルでの分子構造の変化をマクロ変化に可逆的に制御する必要がある。外部刺激には、光、熱(温度)、磁場、電場、pH などがあり、さまざまな外部刺激に応答する高分子材料が検討されている<sup>[1-9]-[1-18]</sup>。

**Table 1-1.** 高分子アクチュエータの種類<sup>[1-9]-[1-18]</sup>

材 料	外部刺激(トリガー)
高分子ゲル	pH, 塩, 溶媒, 熱, 光, 電場, 磁場
導電性高分子	電場, 温度
誘電エラストマー	電場, 光

### 1.2.1 高分子ゲル

イオン交換膜に使用されているフッ素系高分子電解質(ナフィオンやフレミオン)のイオン伝導性高分子材料が電流駆動型の典型的な材料である。電極として、白金や金などの貴金属を化学メッキし、含水状態で低電圧 (0.5 ~ 3 V) の印加により、対イオンが水をともなってカソード側に移動し、アノード側に屈曲するイオン性ポリマー金属複合材料 (Ionic polymer metal composite, IMPC) が代表例である。また、不揮発性のイオン液体を含んだフッ素系高分子ゲルをカーボンナノチューブでサンドイッチした三層構造からなるバッキーゲルが開発され、実用化を進めている<sup>[1-19]-[1-22]</sup>。

他方、電場駆動型は駆動電流が小さいため、エネルギー効率が良く、少ない電気化学的変化や熱安定性に優れているなどの耐久性があり期待されている。誘電体ゲルは誘電性ポリマーと誘電性溶媒などの液体で混和した材料である。平井らはポリビニールアルコール (PVA) の良溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) との誘電体ゲルが電場下で DMSO がアノードからカソードに流れ、カソード側の伸長がアノード側への屈曲を誘引する

現象を報告した<sup>[1-23][1-24]</sup>。さらに、平井らはフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)やジブチルアジペートで可塑化されたポリ塩化ビニル (PVC) ゲルがアメーバ様のクリープ変形と回復挙動を示し、100 Hz で応答可能な自発的変形を利用した焦点可変レンズの開発を行った<sup>[1-25]-[1-28]</sup>。

### 1.2.2 導電性高分子

導電性高分子は酸化・還元反応により、電気伝導度が金属並みになることと膨潤・収縮(電解伸縮)を示すことが知られており、注目されている。主鎖に $\pi$ 共役系のあるポリピロール (PPy)<sup>[1-29]</sup>、ポリチオフェン (PEDOT)<sup>[1-30]-[1-32]</sup>、ポリアニリン (PANI)<sup>[1-22]</sup>などは電気化学的酸化還元反応によるドーピングや脱ドーピングがみられ、可逆的な体積変化を示す。導電性高分子はおもに電解液のような濡れた環境で駆動する特徴を持っている。導電性高分子と電解液間に電圧を印可すると、ドーパントイオンの出入りにより導電性高分子鎖の形状変化が起こり、体積変形が発生する。また、PEDOT(ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン)に4-スチレンスルホン酸をドーピングした PEDOT/PSS フィルムが数 V 以下でジュール熱により水蒸気の可逆的吸脱着に基づく研究が報告されている<sup>[1-33]</sup>。

### 1.2.3 誘電エラストマー

誘電エラストマーはおもに電場駆動型となる。空気中で駆動し、電流がほとんど流れないエネルギー損失の少ない特徴を有しており、電気エネルギーを力学エネルギーに効率良く変換できる点できわめて有用である。マイクロポンプ、能動カテーテル、ガイドワイヤなどの医療分野や点字装置、フォースフィードバックなどの入力装置への応用が期待されている<sup>[1-34]</sup>。おもな高分子材料として、アクリル、シリコーン、ウレタン樹脂などのエラストマーがある。代表的な例として、アクリルやシリコーンの表裏にカーボン(カーボンナノチューブ含む)や銀を利用したコンプライアント電極(フレキシブル電極)を設けたアクチュエータが開発されており、電場下で電極間にマクスウェル応力が働き、圧縮変形する<sup>[1-35]-[1-37]</sup>。あらかじめフィルムを延伸する必要があるため、コンプライアント電極の開発と駆動電圧が高い課題がある。そのため、高電場で駆動を実現するためにはエラストマーの耐電圧特性(絶縁破壊特性)を向上させる必要がある。また、平井らはウレタン樹脂のソフトセグメントの化学構造を選択することにより、架橋密度、架橋点間距離、官能基の導入などにより誘電アクチュエータ挙動を空間電荷分布の非対称性に着目して実証した<sup>[1-26][1-38]</sup>。

### 1.2.4 電気駆動型の材料と特徴

Table 1-2 に電気駆動型の材料と特徴を整理した<sup>[1-39]</sup>。前述したが、大きく分類すると電流によって高分子の変形が発生する電流駆動型と電歪により変形が発生する電場駆動型に分類される。

Table 1-2. 電流、電場駆動型の種類と特徴<sup>[1-39]</sup>

種類	材料例	駆動型	長所	短所
イオン伝導性	フッ素系高分子 電解質膜/金(白金)	電流	低電圧駆動(安全性, 耐久性)	伸縮量が小さい 応答性が低い
導電性高分子	ポリピロール ポリチオフェン ポリアニリン			
カーボンナノチューブ	単層 CNT 多層 CNT			
誘電 エラストマー	シリコーン ウレタン アクリル	電場	消費エネルギーが小 変形量が大 応答性が優れている	駆動電圧が高い 安全性, 耐久性に 難がある
誘電ゲル	PVC/可塑剤 PVA/DMSO			
電歪ポリマー	ポリフッ化ビニリ デン			

### 1.2.5 シリコーンアクチュエータ

シリコーンは基本構造であるジメチルシリコーンの主鎖の Si-O 結合エネルギーが 444 kJ/mol であり, C-C 結合の 356 kJ/mol に比べて非常に安定している。また, ケイ素原子の電気陰性度 (1.8) は酸素 (3.5) と比較して小さいため  $\text{Si}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  の結合は分極した構造で, 約 50% がイオン結合性を有しておりエネルギー的に安定している<sup>[1-40]</sup>。そのため, シリコーンは耐熱性, 耐候性, 耐薬品性, 絶縁性など優れた特徴を有し, 自動車, 医療, 食品, 内外装建材などの多くの市場で, エラストマー, ゲル, オイル, ハードコート材料などの高機能材料として使用されている。また, シリコーンは弾性率を自由に設計できることからフレキシブルな誘電アクチュエータの材料として期待されている。他方, 高い絶縁性から電場による駆動は難しいと考えられてきた。

Pelrineらはあらかじめ延伸させたシリコーンフィルムの表裏に電極を設けた駆動素子を, 高電場下で電極間に挟むアクチュエータを開発した。弾性体のコンデンサーが構成され,



静電引力(マクスウェル応力)により厚さ方向に圧縮し、面方向に変形するメカニズムである<sup>[1-35]-[1-37]</sup>。最近ではソフトブラシを使用して、表裏にパターン化された CNT 電極を設けた安価なアクチュエータが提案されている<sup>[1-41]</sup>。しかしながら、シリコーンはアクリルゴムやウレタンゴムと比べて比誘電率が小さく、印加電圧に対する静電引力が小さくなり、変形には高電圧を必要とした。そのため、過氧化物系架橋剤の残渣の削減や化学的異物、傷、泡などの混入を防止して絶縁破壊の改善が検討された<sup>[1-42]</sup>。

近年、さまざまな材料との組み合わせにより、シリコーンの一種であるポリジメチルシロキサン (PDMS) 複合体のアクチュエータの研究が行われている。炭素系材料との複合化による多刺激応答性のアクチュエータの研究として、光応答性の高いグラフェンと PDMS の二層アクチュエータ<sup>[1-43]</sup>、ナフィオン - ポリプロピレン - PDMS/グラファイトの多層膜の多刺激応答性ソフトアクチュエータ<sup>[1-44]</sup>、CNT フィルムに PDMS をコーティングした二層構造の複合化膜<sup>[1-45]</sup>、CNT スポンジと PDMS の複合体<sup>[1-46]</sup>などの研究報告がある。

無機材料との複合体も研究されている。K. Song らは酸化鉄粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と PDMS との複合体が 3 Hz 付近で高作動特性を示すことを実証した<sup>[1-47]</sup>。X. Zhang らはマイクロ ZnO/PDMS 複合材料の誘電および圧電挙動は ZnO 粒子の配列に強く依存することを示した<sup>[1-48]</sup>。また、S. Gayo らはコアシェル  $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$  ナノ粒子を組み合わせで作製した複合体アクチュエータは電気機械的作動特性の改善と優れた柔軟性を示すことを報告した<sup>[1-49]</sup>。

さらに、PDMS とイオン液体 (IL) の複合体の研究を行った例がある。寺沢はセルロース ナノファイバー/イオン液体/PDMS 透明ゲル電解質をベースにしたアクチュエータを開発した<sup>[1-50]</sup>。井上らはイオン液体/PDMS ゲルの変形が電圧と比例して電流が流れることから、アノード側とカソード側にイオンが分極し、イオンサイズの差により屈曲変形する機構を実証した<sup>[1-51]</sup>。

興味ある研究例として、可塑剤の添加により PDMS の柔軟性を調整した複合材料が高い電気機械的特性を示すと報告されているが、可塑剤の流出の問題が課題として挙げられている<sup>[1-52]</sup>。さらに、PDMS 架橋剤を使用し、低ヤング率、低ヒステリシス、高誘電率などを有するスライドラングマテリアルの耐湿性を向上させた汎用性材料の研究が報告されている<sup>[1-53]</sup>。しかし、いずれも機械的強度が小さく高分子アクチュエータとしては実用的ではないとされている。

### 1.3 日本特許出願件数推移

Figure 1-2 に自律応答材料を含む高分子アクチュエータ、人工筋肉などの 2000 年か

らの国内特許出願件数の推移を示す。2004年をピークに2008年のリーマンショック以降徐々に減少し、2016年から、わずかながら増加したが、2018年以降は減少に転じた。装置や制御関連特許は2000年当初から多く出願されており、実用化に向けて取り組んでいたものと考えられるが、現段階での減少傾向から実用化が難しい局面にきていることがわかる。その中で、シリコン関連は3%で非常に少なく、実用化が難しいことが特許出願件数からも推察できる。しかしながら、シリコンが高機能特性を有し、広く市場に採用されていることを考えると、シリコンの自律応答材料は新しい視点での取り組みと周辺技術との協奏により、実用化に期待がもてるのではないかと考える。

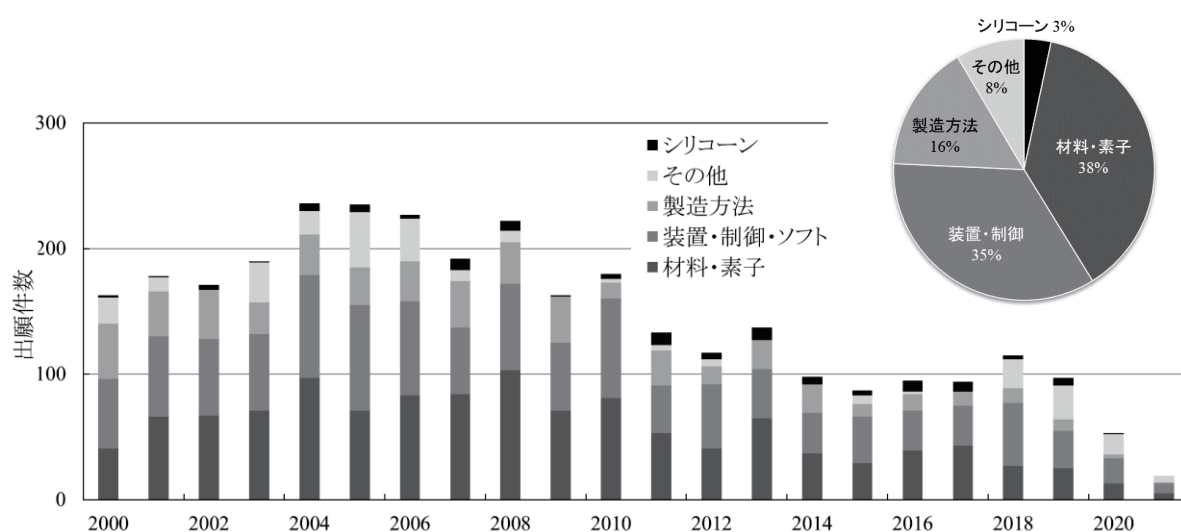


Figure 1-2. 高分子アクチュエータ国内特許出願推移. 検索方式: 特許情報検索サービス JP-NET/NewCSS

#### 1.4 誘電体

誘電エラストマーの電場応答性の機構究明には誘電体の分極過程と緩和現象に関して理解することは重要である。誘電材料は材料を導体(金属)、半導体および絶縁体に分類すると、直流電場では絶縁性を示し、交流では電流が流れ、電気的にはあいまいな境界に位置する材料であり、外部電場により外形変化をとともなう材料である。すなわち、電場下で誘電体の電子の動きが電荷の偏りを誘引し、微視的变化が物質の巨視的動きである外形変化を誘起する。電場を印加して分極が発生する場合は試料の外形が変わり、逆に応力により分極が誘引する圧電性が期待される。一般に、この挙動は誘電率が大きいほど大きくなる。

### 1.4.1 誘電体の分極

電気抵抗や交流インピーダンスなどの電氣的性質は材料の成分組成や構造に反映され、物質の内部構造を知る上では重要な手段である。導体は格子中を動く自由電子が電場下で内部の電場を打ち消すように自由電子が物質表面に分布する。絶縁体は格子中の電子がある領域で孤立している。完全に孤立しているわけではなく、電場下では電子や格子位置がわずかにずれる。正と負の電荷の位置がずれ、内部の電場が弱められることにより分極(誘電分極)が誘起される。分極が誘起される性質が誘電性であり、誘電性は電気伝導性と同じように電場に対する応答性を特徴づける重要な性質である<sup>[1-54][1-55]</sup>。

誘電性の程度は誘電率の指標で示され、一般的に誘電材料の電場下の応力  $P$  は式 (1-1) に示すマクスウェル応力の適用が可能である<sup>[1-35][1-36][1-56][1-57]</sup>。優れた駆動特性の開発にあたっては誘電率の大きな材料を選択することが第一義的である。また、発生する応力は外部電場の二乗に比例することから大きな駆動特性を得るために高電圧の印加が必要である。

$$P = \epsilon_r \epsilon_0 E^2 = \epsilon_r \epsilon_0 \left( \frac{V}{d} \right)^2 \quad \text{—————} \quad (1-1)$$

ここで  $\epsilon_r$  と  $\epsilon_0$  はエラストマーの比誘電率と真空の誘電率をそれぞれ示し、 $E$  は電場、 $V$  は印加電圧、 $d$  は試料の厚さを示す。電場下の誘電体は導電体にある自由電子はなく、電場の方向に狭い領域で正と負の電荷分布の偏りが発生する。この現象が分極(誘電性)であり以下のように分類される<sup>[1-58]</sup>。

#### ① 電子分極

非電場下では電子は均一に原子核の周りに分布しているが、電場下では原子・分子内の電子が外部電場に引っ張られ、その位置がずれることで分極を生じる。

#### ② イオン分極

固体中でイオンが位置を微妙に変えることにより正負の電荷の重心がずれて、固体に大きな分極が生じる。

#### ③ 配向分極

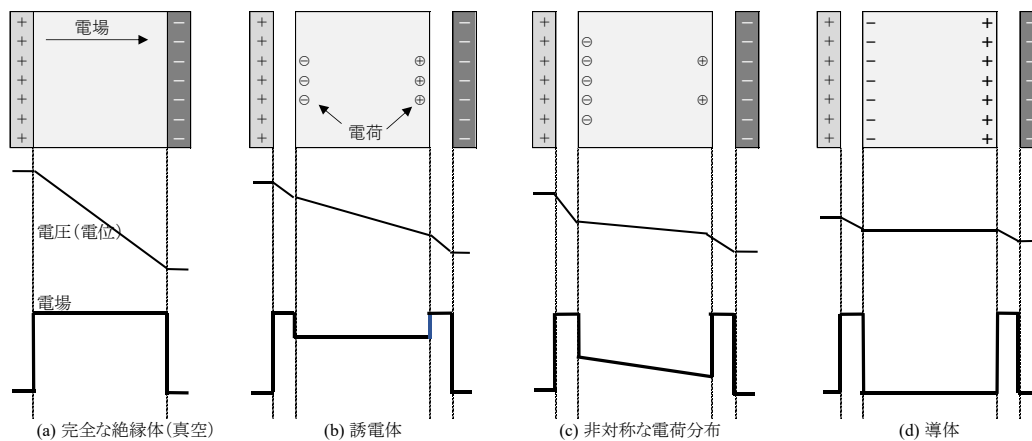
電荷の偏りのある分子(双極子モーメント)が電場下で回転し配列する。分子の回転は個体では難しいが、液体では容易である。個体に近い液晶は分子の配向を利用したものである。

電子分極，イオン分極および配向分極は個体または液体の原子や分子に電荷が局所的に結合した場合に起きる。

#### ④ 空間電荷分極

低周波の電場を印加したときに試料内を移動するイオン伝導体など固体中で電荷担体の移送による分極。

2枚の電極で試料を挟み、分極した場合の試料内部を考える。外部電場を印加した場合の電荷分布、電位および電場の模式図を **Figure 1-3** に示す。(a) は完全な絶縁体を示している。試料を真空と考えると理解しやすく、電位は直線的に変化し、電場の傾きは一定値を示す。誘電体を挟んだ場合の (b) の内部は電場を打ち消しあい内部の電場は弱くなり、電位差は小さくなる。(c) は誘電率が高く、さらに陽極と陰極で電荷の蓄積が非対称になった分極状態を示している。(b) と比較して電位差は小さくなり、電場は一定ではなく直線的な傾きを示す。(d) は導体を挟んだ場合を示している。導体の両端には電極と同等の電荷量が蓄積され、内部の電場はゼロと考えられる。誘電率が大きくなるにともない内部の電場は小さくなる<sup>[1-54][1-59]</sup>。

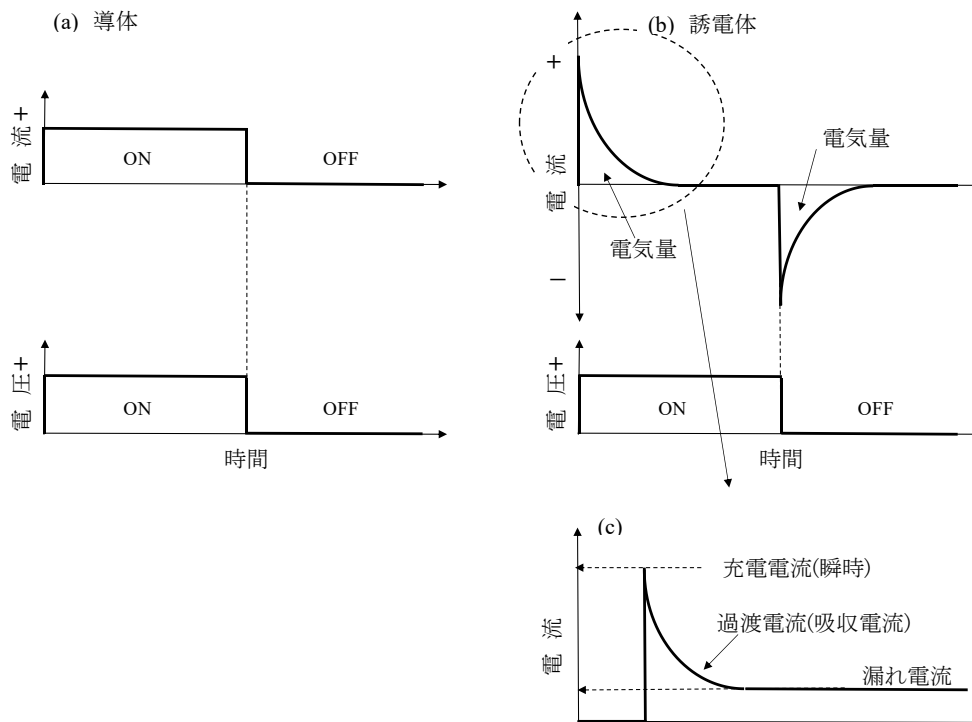


**Figure 1-3.** 分極状態: (a)完全な絶縁体(真空), (b) 誘電率の低い誘電体, (c) 高誘電率で非対称な電荷分布を有する誘電体, (d) 導体の試料内部

### 1.4.2 誘電緩和

導体と誘電体の直流電場下の電流状態を **Figure 1-4** に示す。**Figure 1-4 (a)** に示したように、導体は自由電子が電場をかけた瞬間に電子が連続的に動き、一定電流が流れる。他方、誘電体内部は微視的にみると、空間に正負の電荷が分布しており、外部電場により電荷の移送が起き、多くの電荷が移送されるほど分極は強く大きくなる。直流電場で絶縁性を示す材料(誘電体)を電極で挟んだ装置(コンデンサー)に直流電圧を印加した瞬間は陰極には負電荷が注入され負電荷が蓄積される。陽極は負電荷が引き抜かれ正電荷が蓄積される現象が起きる。その結果、**Figure 1-4 (b)** と **(c)** に示したように、一瞬、電流が流れる。時間とともに分極状態が完成すると誘電体内の両端の電圧が電極と同じ大きさで電荷が動けなくなり、電流が流れなくなる。

電圧を印加してから分極が完成するまで回路に流れる電流を過渡電流といい、定常状態で流れる電流は一般に漏れ電流(リーク電流)あるいはファラデー電流と呼ばれ、駆動挙動を解析する手段の一つでもある。その後、電圧をオフにすると誘電体内に蓄積された電荷が放電し、反対方向に電流が流れる。時間とともに分極が形成される現象を誘電緩和と呼び、物質内の双極子の構造や運動性を反映した挙動を考察することができる。つまり、物質の誘電緩和を調べることで物質内の構造や分子レベルの運動性に関する知見を得ることができる。



**Figure 1-4.** 電場下の導体内の電流 (a), 誘電体内の電流 (b) と漏れ電流 (c).

交流電源を使用した場合、電圧と極性が時間に対して変動するため、充放電を繰り返し、電流が流れる。また、分極が起きるのに時間が必要なため、高周波数では双極子モーメントが追従できずに誘電率が変化する。変動電場による誘電率の遅れ、すなわち誘電率の周波数依存性は誘電体の外部振動電場への緩和応答を意味し、誘電体の内部構造を解明する上で有効である。特に交流インピーダンス法による特性は重要な特性の一つであり、インピーダンスを複素平面でプロットし、実部と虚部を横軸と縦軸にそれぞれ表示した Cole-Cole プロットは試料内部を抵抗成分と容量成分であらわした等価回路解析により、誘電緩和(分極)の状態を解析することができる方法である<sup>[1-55][1-60]-[1-62]</sup>。

## 1.5 空間電荷分布

### 1.5.1 空間電荷

空間電荷とは誘電体(絶縁体)内部に存在する電荷である。分極は原子、分子および構造などに局所的に発生し、電荷は誘電体内で陽極または陰極のどちらかに偏って存在する。誘電体内に空間電荷が蓄積されると、均一な電場の歪みや誘導電場が発生する。この電場の変化による歪みが絶縁体の電気伝導現象や絶縁破壊現象に影響する。

試料内部の電荷蓄積量と位置を測定することが可能な空間電荷分布測定は 1980 年代後半から絶縁材料の絶縁破壊現象を解析する手段<sup>[1-63][1-64]</sup>として今日まで発展し、ポリエチレンなどの固体絶縁材料の絶縁破壊研究に広く使用されている<sup>[1-65]-[1-69]</sup>。現在では材料中の電荷分布の可視化や定量的な測定が可能な空間電荷分布測定は絶縁材料の研究者と技術者にとって非常に重要な評価・解析方法となった。絶縁破壊のおもな要因は金属や極性基含有化合物の混入、架橋残渣、結晶性、非晶性、形態などが電荷担体の発生源や分極源になり樹枝状の劣化痕跡(トリー)である電気トリー現象が発生することである<sup>[1-70][1-71]</sup>。このような絶縁破壊現象の究明に関して、電荷位置と電荷量を捕捉することが可能な空間電荷分布測定は重要な手段となった。

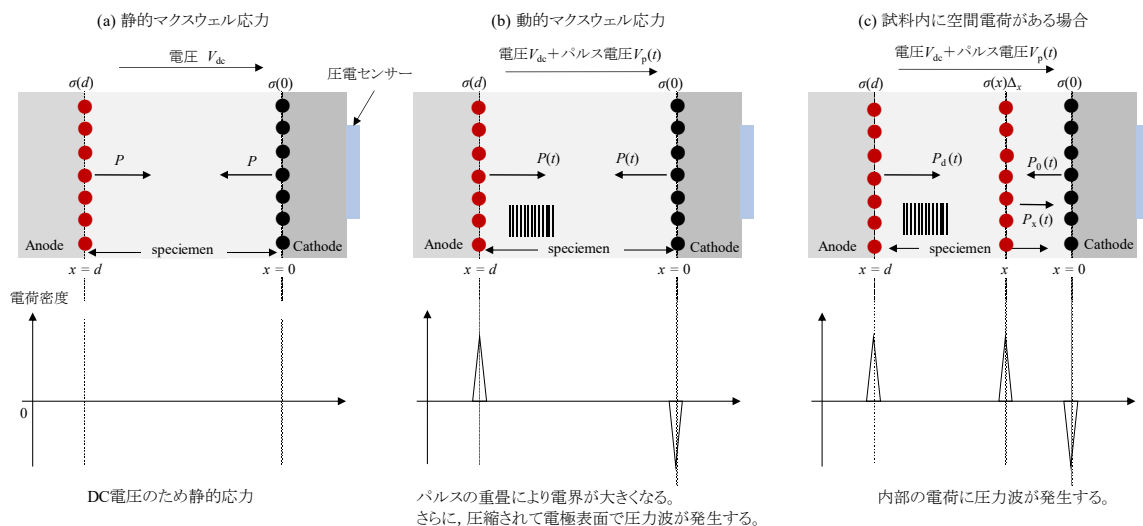
誘電エラストマーの材料設計は意図的に電荷担体となり得る材料の導入や分極源を制御可能な形で誘電体内部に構築する考えであり、絶縁材料の設計とは逆な設計方向である。言い換えれば、誘電エラストマーアクチュエータに適した材料は比較的低い電場で絶縁破壊を受けやすい材料と言える<sup>[1-72]</sup>。そのため、絶縁破壊の解明に有益な空間電荷分布測定は誘電エラストマーアクチュエータ挙動の解析に重要な電荷の移送や分極状態を捕捉する手段としては非常に有益と考える。

### 1.5.2 パルス静電応力 (PEA) 法

空間電荷分布の測定方法には熱刺激電流法，熱パルス法，圧力波パルス法などがあるが，現在では雑音処理や高電圧下での測定可能などの長所を持つパルス静電応力 (Pulsed electro acoustic, PEA) 法が主流になっている<sup>[1-63][1-73]</sup>。

PEA 法は試料を電極で挟み，電圧下で電荷にパルス状の電圧を重畳することにより絶縁体中の電荷がマクスウェル応力 (静電気力) により圧縮され，内部の電荷が振動して弾性波 (振動圧力波) を発生する。この弾性波を圧電素子が電圧信号に変換して，デジタルオシロスコープ (DSO) に送り，電荷量を計算する方法が PEA 法である。

ここで，試料内部に電荷が存在する場合の直流電圧とパルス電圧を重畳して印加した場合の PEA 法における応力発生機構と空間電荷分布の模式図を **Figure 1-5** に示す<sup>[1-73]</sup>。



**Figure 1-5.** PEA 法による空間電荷分布測定原理の模式図: (a) 静的マクスウェル応力, (b) 動的マクスウェル応力, (c) 空間電荷の動的マクスウェル応力 <sup>[1-73]</sup>

**Figure 1-5 (a)** は内部に電荷の無い固体材料に金属電極を介して直流電圧  $V_{dc}$  (V) を印加し，パルス電圧を重畳していない場合の模式図である。この場合は DC 電圧だけのため，静的マクスウェル応力により試料は圧縮され，圧力波は発生しない。電極/試料界面に正と負の電荷が誘導された状態を示しており，電極に発生する静的なマクスウェル応力  $P$  (Pa) は式 (1-2) で示される<sup>[1-73]</sup>。ここで， $\epsilon$  と  $d$  はそれぞれ誘電率 (F/m) と厚さ (m) を示す。

$$P = \frac{1}{2} \epsilon \left( \frac{V_{dc}}{d} \right)^2 \quad (1-2)$$

**Figure 1-5 (b)** は **(a)** の状態にパルス電圧  $v_p(t)$  を重畳した場合を示しており、電場が大きくなり試料はさらに圧縮され、電極/試料界面に圧力波が発生する。このときの動的マクスウェル応力  $P(t)$  は式 (1-3) で示される。

$$P(t) = \frac{1}{2} \varepsilon \left( \frac{V_{dc} + v_p(t)}{d} \right)^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left( \frac{V_{dc}}{d} \right)^2 + \varepsilon \frac{V_{dc} v_p(t)}{d} + \frac{1}{2} \varepsilon \left( \frac{v_p(t)}{d} \right)^2 \quad \text{--- (1-3)}$$

式 (1-3) の右辺の第 1 項は静的マクスウェル応力を示し、第 2 項、第 3 項は時間変化にともなう動的マクスウェル応力を示す。 $v_p(t)$  はパルス電圧のため、パルス状の応力が発生する。第 2 項は電極表面電荷  $\sigma(0) = \varepsilon V_{dc}/d$  (C/m<sup>2</sup>) に働く動的マクスウェル応力を示す。また、第 3 項は  $v_p(t)$  によって電極上に誘導された電荷による動的マクスウェル応力であり、 $v_p(t)$  の二乗に比例するので  $v_p(t)$  の振幅が小さい場合は無視できる。

**Figure 1-5 (c)** は **(b)** の状態で試料内部の  $x$  の位置に体積電荷密度  $\rho(x)$  (C/m<sup>3</sup>) の微小厚さ  $\Delta x$  (m) のシート状電荷  $\rho(x)\Delta x$  (C/m<sup>2</sup>) が存在している場合を示している。 $V_{dc}$  が印加され、体積電荷密度  $\rho(x)$  の空間電荷が試料内に蓄積した場合、厚さ方向の位置  $x = 0$  と  $x = d$  (m) の両電極には  $\sigma(0)$  と  $\sigma(d)$  (C/m<sup>2</sup>) の電荷が誘導される。 $\sigma(0)$  と  $\sigma(d)$  を式 (1-4) と (1-5) にそれぞれ示す。

$$\sigma(0) = -\varepsilon \frac{v_{dc}}{d} - \frac{d-x}{d} \rho(x)\Delta x \quad \text{--- (1-4)}$$

$$\sigma(d) = \varepsilon \frac{v_{dc}}{d} - \frac{x}{d} \rho(x)\Delta x \quad \text{--- (1-5)}$$

この試料にパルス電圧  $v_p(t)$  を印加すると、 $\sigma(0)$ 、 $\sigma(d)$  および  $\sigma(x)\Delta x$  の電荷密度に動的マクスウェル応力が働き、各位置で圧力波が発生する。発生する電場を  $E_p(t)$  (V/m) とすると式 (1-6) のように表される。

$$E_p(t) = \frac{v_p(t)}{d} \quad \text{--- (1-6)}$$

$\sigma(0)$ 、 $\sigma(d)$  および  $\rho(x)\Delta x$  に  $v_p(t)$  が作用して発生するそれぞれの動的マクスウェル応力は以下のように示される。

$$P_0(t) = \sigma(0)E_p(t) \quad \text{--- (1-7)}$$



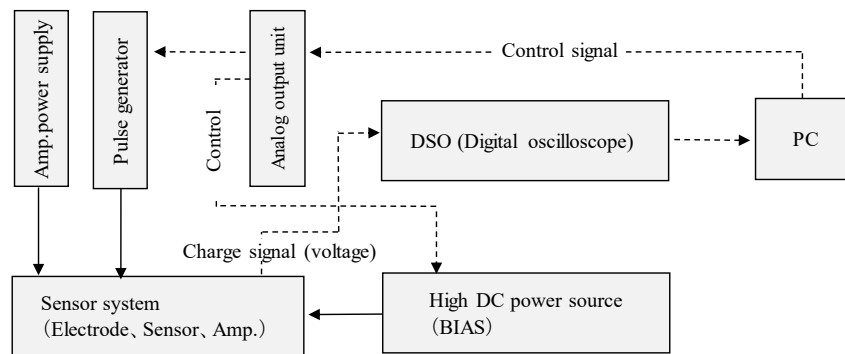
$$P_d(t) = \sigma(d)E_p(t) \quad \text{—————} \quad (1-8)$$

$$P_x(t) = \rho(x)\Delta x E_p(t) \quad \text{—————} \quad (1-9)$$

各位置で発生した圧力波を圧電素子で検出することにより、電荷分布を測定する方法が PEA 法である。

### 1.5.3 PEA 装置

空間電荷分布測定にはファイブラボ社製パルス静電応力 PEA 法の空間電荷測定装置 (Pulsed electro acoustic non-destructive test system, PEANUT) を用いた。**Figure 1-6** に PEA 装置の基本構成を示す。圧電素子センサーと出力アンプの検出系と高電圧電源、パルス発生器、DSO および制御信号を出力するパーソナルコンピュータ (PC) の出力ユニットで構成されている。

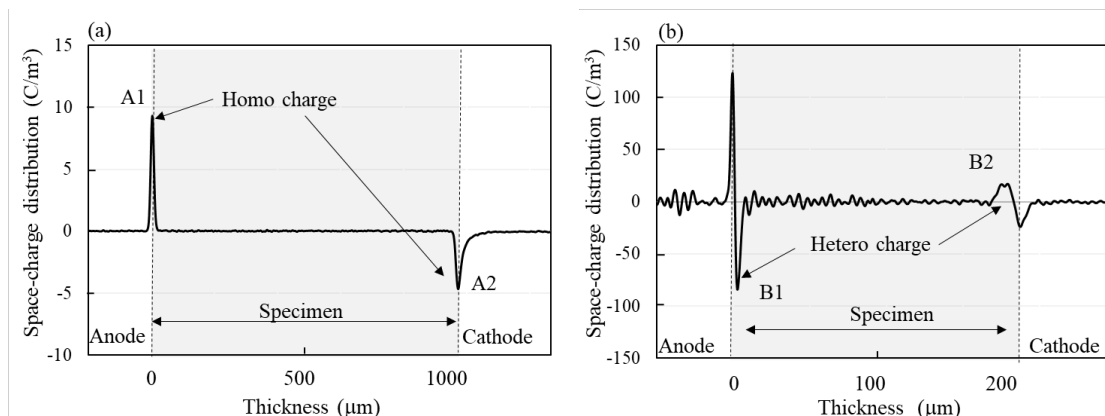


**Figure 1-6.** PEANUT system.

空間電荷分布測定は試料内部に電荷の蓄積が無いアクリル樹脂 (Poly methyl methacrylate, PMMA) の電荷分布をリファレンスとして算出する。**Figure 1-7 (a)** に厚さ 1 mm の PMMA に電場 5 kV/mm 下で 400 V × 200 Hz のパルス電圧を重畳したときの空間電荷分布を示している。縦軸は空間電荷密度を示し、横軸は試料の厚さ方向の位置 (厚さ) を示す。PMMA の試料内部には陽極と陰極/試料界面付近に電極と同極性であるホモ電荷 (Homo charge) 蓄積 **A1** と **A2** がそれぞれ観測され、試料内部は電荷蓄積の無い平坦な空間電荷分布が観測される。**Figure 1-7 (b)** に PMMA をリファレンスとして、厚さ 200 μm のジブチルアジペート (DBA) で可塑化された PVC ゲルの空間電荷分布を電場 1.5 kV/mm の条件で測定した結果を示す。陽極と陰極/試料界面付近の試料内部に、電極極

性とは反対の大きな負電荷 **B1** と小さな正電荷 **B2** のヘテロ電荷 (Hetero charge) 蓄積がそれぞれ認められ、試料内部の電荷分布の状態が観測される。

このように、試料内部の電荷分布が捕捉可能であり、有益な情報が得られることから、本研究では空間電荷分布と屈曲変形挙動を対比して変形機構の解明を行った。



**Figure 1-7.** Space-charge distribution of PMMA 1.0 mm under an electric field 5 kV/mm (a) and PVC/DBA 200  $\mu\text{m}$  under an electric field 1.5 kV/mm (b).

## 1.6 研究目的と論文内容

本研究ではシリコンの一種であるポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた電場応答性材料の開発を目的とし、PDMS に極性基含有化合物を添加した複合体フィルムを作製した。電場応答性の指標の一つである屈曲変形に及ぼす極性基含有化合物の影響を調査するため、複合体の断面構造の観察や電気的特性の評価、空間電荷分布の解析などを行い、変形機構の解明を目指した。

第1章の序論では研究背景と目的について述べ、高分子アクチュエータの概略と誘電現象および空間電荷分布に関して記述した。

第2章では複合体の屈曲変形に及ぼす極性基含有化合物の影響を検討した。極性基含有化合物として、カルボキシル基 (-RCOOH)、フルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、アミノ基 (-RNH<sub>2</sub>)などを有する変性シリコンオイル、分子内にシアノ基 (-CN) を有するシアノエチルスクロース (CR-U)、イオン液体などを使用した。これらを付加反応型 PDMS に添加して複合体を作製した。複合体の両表面に電極として、極めて薄い金箔を貼り、電場を印可し、屈曲変形を測定した。複合体の比誘電率や空間電荷分布などの測定を行い、極性基含有化合物が屈曲変形に及ぼす影響を調査した。

第3章では PDMS/CR-U 複合体の屈曲変形挙動と形態 (相分離と断面構造) の関係を調査した。複合体作製の際、CR-U は高粘度で PDMS との混合が難しかったため、CR-U

をアセトン (ACT) とテトラヒドロフラン (THF) またはこれらの割合を変えた溶媒に溶解し、複合体を作製した。PDMS/CR-U 複合体の断面構造を観察し、PDMS と CR-U に対する ACT と THF のそれぞれの混和性を確認した。加えて、PDMS/CR-U/溶媒の溶液の混和性と粘度を確認し、溶液の相分離形成過程と断面構造形成過程の関係について考察した。最終的に、複合体の表面組成分析、電気的特性、空間電荷分布、屈曲変形などを測定し、形態と電場下の屈曲変形挙動に関して体系的に調査した。

第 4 章では PDMS/FL の屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程の関係を調査した。併せて複合体ではないが、PDMS 鎖にフルオロアルキル基が結合した縮合反応型のフルオロシリコーンエラストマーについても同様な調査を行った。極性基含有化合物と高分子とを混合して複合化した材料と同種類の極性基を直接高分子鎖に導入した材料の電場下の挙動を比較検討した。

第 5 章では極性基含有化合物の電場下の流動現象を観測することにより、極性基含有化合物の電荷担体としての可能性を調査した。大小二つのガラス製ペトリ皿を使用し、リング状の溝のある容器を作製した。互いに向かい合う格子状の電極を溝に設置し、容器に PDMS 溶液や極性基含有化合物の溶液を注ぎ、電場下の流動方向と速度を測定した。併せてテフロン製ペトリ皿に互いに向かい合う平板状の電極を設置し、ペトリ皿に溶液を注ぎ、電場下の陽極と陰極の溶液上昇値を測定した。

## 参考文献

- [1-1] 平井利博, スマートなファイバーとテキスタイルへの期待, 繊維学会誌, **71** (6), 268-276 (2015).
- [1-2] 独立行政法人中小企業基盤整備機構 (SME SUPPORT JAPAN), インテリジェントテキスタイルの研究動向及び分野融合の研究開発のあり方について, (2010).
- [1-3] 奥崎秀典, ソフトアクチュエータの材料・構成・応用技術, 序 第 1 節, S & T 出版, 3-7 (2016).
- [1-4] 板生清, 駒沢真人, ウェアラブルデバイスの応用と近未来の展開, エレクトロニクス実装学会誌, **18** (6), 384-389 (2015).
- [1-5] T. Wang, M. Farajollahi, Y. Sik Choi, I-Ting Lin, J. E. Marshall, N. M. Thompson, S. Kararayan, J. D. W. Madden and S. K. Smoukov, Electro active polymers for sensing, *Interface Focus*, **6** (2016).
- [1-6] 内閣府, 第 5 期科学技術基本計画, 1-15 (2016).
- [1-7] A. Katchalsky, Rapid swelling and deswelling of reversible gels of polymeric

- acids by ionization, *Experientia*, **5**, 319–320 (1949).
- [1-8] E. Merian, Steric Factors Influencing the Dyeing of Hydrophobic Fibers, *Text. Res. J.*, **36** (7), 612-618 (1966).
- [1-9] I. Vassalini, “The phactalysts”: carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> composites as photo-tropic actuators for wireless remote triggering of chemical reactions and catalysis, *Nanoscale*, **9**, 11446-11451 (2017). DOI: 10.1039/c7nr05104b
- [1-10] Leeladhar, P. Raturi, J. P. Singh, Sunlight-driven eco-friendly smart curtain based on infrared responsive graphene oxide polymer photoactuators, *SCIENTIFIC REPORTS*, 1-9 (2018). DOI:10.1038/s41598-018-21871-3
- [1-11] M. Irie, D. Kunwatchankun, Photoresponsive polymers, Reversible photo-stimulated dilation of polyacrylamide gels having triphenyl methane Leuco derivatives, *Macromolecules*, **19**, 2476-2480 (1986).
- [1-12] H. Ma, X. Zhang, R. Cui, F. Liu, M. Wang, C. Huang, J. Hou, G. Wang, Y. Wei, K. Jiang, L. Pan, K. Liu, Photo-driven nanoactuators based on carbon nanocoils and vanadium dioxide bimorphs, *Nanoscale*. **10**, 11158-11164 (2018).
- [1-13] Q. Zhao, L. Ning, T. Liang, Z. Zhang, L. Ren, Effect of Nanofibrillated Cellulose Content on the Temperature and Near Infrared Responses of Poly-vinyl Butyral Nanofibers-Containing Bilayer Hydrogel System, *Polymers*, **9**, 270 (2017).
- [1-14] T. Hirai, Magnetic Fluid Composite Gels in Soft Actuators, *Springer Japan*, Chapter 19, 255-270 (2014).
- [1-15] K. Urayama, Selected Issues in Liquid Crystal Elastomers and Gels, *Macromolecules*, **40**, 2277 (2007).
- [1-16] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, A polymer gel with electrically driven motility, *Nature*, **355**, 242-244 (1992).
- [1-17] H. Okuzaki, Y. Osada, Effects of Hydrophobic Interaction on the Cooperative Binding of a Surfactant to a Polymer Network, *Macromolecules*, **27**, 502-506 (1994).
- [1-18] J. M. D. Heijl, Filip. E. Du Prez, Fast, multi-responsive microgels based on photo-crosslinkable Poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate), *Polymer*, **45**, 6771-6778 (2004).
- [1-19] T. Fukushima, K. Aasaka, A. Koaka, T. Aida, Fully Plastic Actuator through

Layer-by-Layer Casting with Ionic-Liquid-Based Bucky Gel, *Angew. chem. Int. Ed.*, **4**, 2410-2413 (2005).

- [1-20] 安積欣二, 高分子アクチュエータ材料, *高分子*, **50**, 450-453 (2001).
- [1-21] 小黒啓介, 川見洋二, 竹中啓恭, イオン導電性高分子膜一電極接合体の低電圧刺激による屈曲, *マイクロマシン*, **5** (1), 27-30 (1992).
- [1-22] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, Improving the actuating response of carbon nanotube/ionic liquid composites by the addition of conductive nanoparticles, *CARBON*, **49**, 3560-3570 (2011).
- [1-23] J. Zheng, C. Xu, T. Hirai, Electromechanical nonionic gels, *New Journal of Physics.*, **10**, 023016 (2008).
- [1-24] T. Hirai, H. Xia, Chapter 1, Electric Functions of Textile Polymers in Handbook of Smart Textiles, Edited by X.M. Tao, *Springer*, (2015). DOI 10.1007/978-981-4451-45-1\_8
- [1-25] M. Ali, T. Ueki, D. Tsurumi, T. Hirai, Influence of Plasticizer Content on The Transition of Electromechanical Behavior of PVC Gel Actuator, *Langmuir*, **27**, 7901-7908 (2011).
- [1-26] 平井利博, ソフトアクチュエータの材料・構成・応用技術, 第2章 第1節, 誘電ポリマーアクチュエータゲル, S & T 出版, 75-92 (2016).
- [1-27] T. Hirai, T. Ogiwara, K. Fiji, T. Ueki, K. Kinoshita, M. Takasaki, Electrically Active Artificial Pupil Showing Amoeba-Like Pseudopodial Deformation, *Adv. Mater.*, **21**, 2886-2888 (2009).
- [1-28] T. Hirai, Dielectric Gels, *Springer Japan*, Chapter 12, 169-182 (2014).
- [1-29] M. Spinks, L. Liu, G. Wallace, D. Zhou, Strain Response from Polypyrrole Actuators under Load, *Adv. Funct. Matter.*, **12**, 437-440 (2002).
- [1-30] Y. Wu, A. M. Ballantyne, P. Wagner, D. Zhou, Geoffrey M. Spinks, D. Officer, G. G. Wallace, Electrochemical actuation properties of a novel solution-processable polythiophene, *Electrochimica Acta*, **53**, 1830-1836 (2007).
- [1-31] G. Han, G. Shi, Conducting polymer electrochemical actuator made of high-strength three-layered composite films of polythiophene and Polypyrrole, *Sensors and Actuators*, **B 99**, 525-531 (2004).
- [1-32] G. Hassan1 M. Sajid, C. Choi, Highly Sensitive and Full Range Detectable Humidity Sensor using PEDOT: PSS, Methyl Red and Graphene Oxide

Materials, *SCIENTIFIC REPORTS*, **9**, 15227 (2019).

- [1-33] C. Dingler, H. Müller, M. Wieland, D. Fauser, H. Steeb, S. Ludwigs, From Understanding Mechanical Behavior to Curvature Prediction of Humidity-Triggered Bilayer Actuators, *Adv. Mater.*, **33**, 2007982 (2021).
- [1-34] 千葉正毅, 和氣美紀夫, 誘電エラストマによるアクチュエータ, センサおよび発電素子, 日本ゴム協会誌, **90** (2), 36-40 (2017).
- [1-35] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph, High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%, *Science.*, **287**, 836-839 (2000).
- [1-36] R. Pelrine, P. S. Larsen, R. Kornbluh, R. Heydt, G. Kofod, Q. Pei, P. Gravesen, Applications of Dielectric Elastomer Actuators, *Proc. SPIE.*, **4329**, 335-349 (2001).
- [1-37] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, S. Chiba, High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators, *Materials Science and Engineering, C* **11**, 89-100 (2000).
- [1-38] M. Watanabe, N. Wakimoto, H. Shirai, T. Hirai, Bending electrostriction and space-charge distribution in polyurethane films, *J. Appl. Phys.*, **94** (4), 2494-2497 (2003).
- [1-39] 安積欣二, ソフトアクチュエータの材料・構成・応用技術, 序 第 2 節, ソフトアクチュエータ材料の市場開発動向, S & T 出版, 10-18 (2016).
- [1-40] 山谷正明, シリコン大全集, 第 1 章 1.2 シリコンの性質, 日刊工業新聞社, 8-11 (2016).
- [1-41] A. Wiranata, Y. Ishii, A. Hosoya, S. Maeda, Simple and Reliable Fabrication Method for Polydimethylsiloxane Dielectric Elastomer Actuators Using Carbon Nanotube Powder Electrodes, *Adv. Eng. Mater.*, 2001181 (2021).
- [1-42] 千葉正毅, 和氣美紀夫, クレハエラストマー株式会社, 特許第 6250523 号, (2017).
- [1-43] X. Wang, N. Jiao, S. Tung, L. Liu, Photoresponsive Graphene Composite Bilayer Actuator for Soft Robots, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 30299 (2019).
- [1-44] Y. Wei, S. Li, X. Zhang, Y. Fu, K. Chen, Smart Devices Based on the Soft Actuator with Nafion-Polypropylene-PDMS/Graphite Multilayer Structure, *Appl. Sci.*, **10**, 1829 (2020).
- [1-45] M. A. Aouraghe, Z. Mengjie, Y. Qiu1, X. Fujun, Low-Voltage Activating, Fast Responding Electro-thermal Actuator Based on Carbon Nanotube

- Film/PDMS Composites, *Adv. Fiber Mater.*, **3**, 38-46 (2021).
- [1-46] Y. Ji, Y. Xing, X. Li and L. Shao, Dual-Stimuli Responsive Carbon Nanotube Sponge-PDMS Amphibious Actuator, *Nanomaterials*, **9**, 1704 (2019).
- [1-47] K. Song, Y. Cha, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Silicone Mixture as Flexible Actuator, *Materials*, **11**, 753 (2018).
- [1-48] X. Zhang, M. Le, O. Zahhaf, J. Capsal, P. Cottinet, L. Peti, Enhancing dielectric and piezoelectric properties of micro-ZnO/PDMS composite-based dielectrophoresis, *Materials and Design*, **192**, 108783 (2020).
- [1-49] S. Gao, H. Zhao, N. Zhang and J. Bai, Enhanced Electromechanical Property of Silicone Elastomer Composites Containing TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nano-Architectures, *Polymers*, **13**, 368 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym1303-0368>
- [1-50] N. Terasawa, Self-Standing High-Performance Transparent Actuator Based on Poly (dimethyl- siloxane)/TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers/Ionic Liquid Gel, *Langmuir*, **36**, 6154-6159 (2020).
- [1-51] 井上幸彦, 巖虎, 奥崎秀典, イオン液体/ポリジメチルシロキサンゲルの電気力学特性とアクチュエータ挙動, 高分子論文集, **68** (3), 122-126 (2011).
- [1-52] D. Yang, S. Huang, M. Ruan, S. Li, Y. Wu, W. Guo and L. Zhang, Improved electromechanical properties of silicone dielectric elastomer composites by tuning molecular flexibility, *Composites Science and Technology*, **155**, 160-168 (2018).
- [1-53] T. Nakai, K. Baba, H. Takeuchi, K. Inoue, e-Rubber 用誘電材料の開発. <https://www.toyoda-gosei.co.jp/kigyou/technology/report/vol59/pdf>
- [1-54] 高重正明, 物質構造と誘電体入門, 裳華房, 1-8 (2003).
- [1-55] 熊谷仁, 電気物性と誘電緩和, 日本食品工学会誌, **9** (3), 123-134 (2008).
- [1-56] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation, *Sensors and Actuators*, **A 64**, 77-85 (1998).
- [1-57] H. Shigemune, S. Sugano, J. Nishitani, M. Yamauchi, N. Hosoya, S. Hashimoto, S. Maeda, Dielectric Elastomer Actuators with Carbon Nanotube Electrodes Painted with a Soft Brush, *Actuators*, **7**, 51 (2018).
- [1-58] 岩本光正, 電気情報通信学会, 9 群-1 編-1 章, (2013).
- [1-59] H. Inoue, <https://hr-inoue.net/zscience/topics/dielectric1/dielectric1.html>

- [1-60] 板垣昌幸, 猿渡麗子, 渡辺邦洋, 拡散と電荷移動混合支配系における電気化学 インピーダンスと反応速度の関係, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 410-417 (2002).
- [1-61] T. Pan, Y. Huang, J. Her, Sensing and Impedance Characteristics of YbTaO<sub>4</sub> Sensing Membranes, *SCIENTIFIC REPORTS*, **8**, 12902 (2018). DOI:10.1038/s41598-018-30993-7
- [1-62] 柴垣南, 早坂暢, 橋本稔, 収縮型ポリ塩化ビニルゲルアクチュエータの位置制御, 計測自動制御学会論文集, **48** (1), 47-50 (2012).
- [1-63] 水谷照吉, 個体電界中の電荷分布測定, 応用物理, **37** (7), 996-1003 (1988).
- [1-64] 水谷照吉, 高分子誘電体中の空間電荷分布, 静電気学会誌, **19** (5), 350-357 (1995).
- [1-65] 高橋享, 宮田裕之, 中司徹, 横山綾子, ポリエチレンの空間電荷形成に及ぼす因子, 電学論 A, **115** (5), 430-436 (1995).
- [1-66] 中根絵美, 兼子一重, 森竜雄, 水谷照吉, 瀧野浩史, 石岡貢, ポリプロピレン共重合体フィルムの空間電荷と電気伝導特性, 電学論 A, **127** (2), 83-88 (2007).
- [1-67] 和田守美穂, 福間眞澄, 長尾雅行, 副井裕, 前野恭, 2層誘電体における空間電荷分布測定についての考察, 電気学会論文誌, **123** (7), 699-705 (2003).
- [1-68] 星村義一, 小林峻, 木下清, 酸化防止剤添加ポリエチレン樹脂の空間電荷分布測定, 静電気学会誌, **31** (1), 20-25 (2007).
- [1-69] 小野泰貴, 小西創一郎, 三宅弘晃, 田中康寛, 炭化水素系熱硬化系樹脂の空間電荷蓄積特性に及ぼす酸化の影響評価, 電気学会誘電・絶縁材料研究会, DEI-16-104 (2016).
- [1-70] 李英, 保田昌孝, 高田達雄, XLPE 中の架橋残渣が空間電荷分布形成に及ぼす影響, 電学論 A, **112** (3), 209-214 (1992).
- [1-71] P. Mancinelli, A. Cavallimi, N. Chalashkanov, S.J. Dodd, L. A. Dissado, Electrical treeing in Silicone gel under square voltage: frequency, rise time and crosslinking influence, *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 979-982 (2016). DOI: 10.1109/CEIDP.-2016.7785537
- [1-72] T. Tanaka, K. Masuya, Peculiar Space-charge Characteristics in Some Elastomers, *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 187-190 (2008).
- [1-73] PEA 法による空間電荷分布測定法の新展開, 電気学会 誘電・絶縁材料技術委員会, 第 1367 号, 付 1 PEA 法の校正法の概要, 46-50 (2018).



## 第 2 章 極性基含有化合物の影響 [2-1]

### 2.1 緒言

単独では電場下において変形挙動を示さない高分子でも、極性基を含有する化合物と複合化することにより、電場応答性を示す場合がある。平井らは物理架橋を利用した可塑化ポリ塩化ビニル (PVC) ゲルが、電場下でアメーバ様のクリープ変形や折りたたみ変形など多様な興味ある変形を報告した<sup>[2-2][2-3]</sup>。一般に、可塑剤の役目は PVC のポリマー間に位置し、ポリマー間を広げ、分子間力の低下により常温でも柔らかい状態を保つことである。可塑剤はエステル基、エポキシ基、エーテル基などの PVC に溶媒和する極性部と PVC ポリマー間の分子間力を弱める非極性部を有している。可塑化 PVC ゲルの電歪挙動は可塑剤の種類と添加量により大きく変化し、可塑剤が電荷担体としての役割を担い、低周波領域では非常に大きな誘電率を示す。また、C. Li らは熱可塑性ポリウレタンと可塑剤の複合体が電場下において曲げ変形を示すことを報告している<sup>[2-4]</sup>。

ポリジメチルシロキサン (PDMS) は三次元的に化学架橋した構造であり、PVC と大きな違いがある。PDMS はその高い絶縁性から単独では電場による駆動は難しいと考えられたが、電荷担体としてなり得る材料との複合化が試みられ、電場応答性材料の開発が進められた。イオン液体との組み合わせとして、セルロースナノファイバー/イオン液体/PDMS 透明ゲル電解質をベースにしたアクチュエータ研究<sup>[2-5]</sup> やイオン液体/PDMS ゲルの変形挙動の報告がある<sup>[2-6]</sup>。また、可塑化 PVC ゲルと同様に、可塑剤を添加することにより PDMS の柔軟性を調整した複合材料が、高い電場応答性を示したとの報告がある<sup>[2-7]</sup>。しかし、これらは添加物のブリードアウトや複合体の弾性率の低下が課題であった。

これまでに検討されていない極性基含有化合物を PDMS と適切に複合化できれば、電氣的に活性な誘電アクチュエータ材料になる可能性がある。第 2 章では PDMS に極性基含有化合物を添加した複合体を作製した。極性基含有化合物として、はっ水性、離型性、混和性、接着性などの特徴を有する樹脂改質剤として使用されている側鎖に  $-RNH_2$ ,  $-RCOOH$ ,  $-ROH$ ,  $-RCHOCH_2$ ,  $-CH_2CH_2F_3$  などを有した変性シリコーンオイル<sup>[2-8][2-9]</sup> と樹脂の帯電防止性や離型性などを目的としたイオン性基含有シリコーンオリゴマー<sup>[2-10][2-11]</sup> を使用した。さらに、イオン液体と蛍光体粒子の分散型エレクトロルミネセンスの絶縁層と発光層のバインダーに使用されている分子内に極性の大きなシアノ基 ( $-CN$ ) を有するシアノエチルスクロース (Cyanoeethylsucrose: CR-U)<sup>[2-12][2-15]</sup> を使用した。作製した複合体の比誘電率、空間電荷分布、屈曲変形などを測定し、極性基含有化合物が屈曲変形に及ぼす影響を検討した。



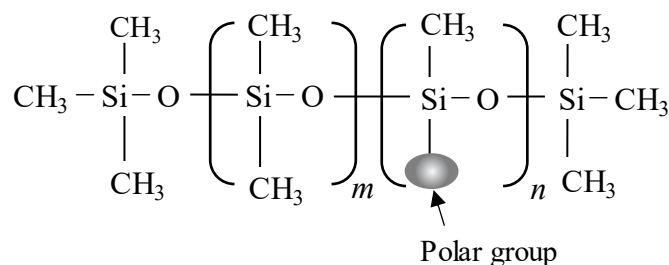
**Table 2-1.** SILPOT184 elastomer general characteristics [2-16].

	characteristics
Durometer Shore A	$\geq 40$
Tensile Strength(lb/in <sup>2</sup> )	3.34
Elongation (%)	$\geq 90$
Specific Gravity	1 ~ 1.08
Viscosity, Base (Poise)	<70
Dielectric Strength (V/mil)	$\geq 450$
Volume Resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\geq 10^{13}$

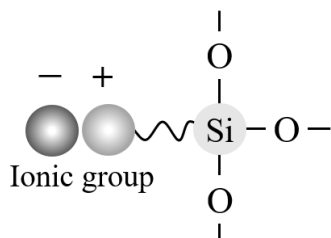
### 2.2.1.2 極性基含有化合物

極性基含有化合物として、変性シリコンオイル、イオン性基含有シリコンオリゴマー、イオン液体および高誘電率材料のシアノエチルスクロースを使用した。

**Figure 2-2** に変性シリコンオイルの基本構造を示す。極性基 (Polar group) はポリシロキサンの中のいくつかの側鎖に導入されている。極性基として、-RNH<sub>2</sub> 基を有するモノアミン変性シリコンオイル (KF-864, 信越化学工業株式会社), -RCHOCH<sub>2</sub> 基を有するエポキシ変性シリコンオイル (KF-101, 信越化学工業株式会社), -ROH 基を有するカルピノール変性シリコンオイル (X-22-4015, 信越化学工業株式会社), -RCOOH 基を有するカルボキシル変性シリコンオイル (X-22-3701E, 信越化学工業株式会社), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> 基を有するフルオロアルキル変性シリコンオイル (FL-100-1000CS, 信越化学工業株式会社) および-OCOR 基を有する高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル (X-22-715 信越化学工業株式会社)を使用した。

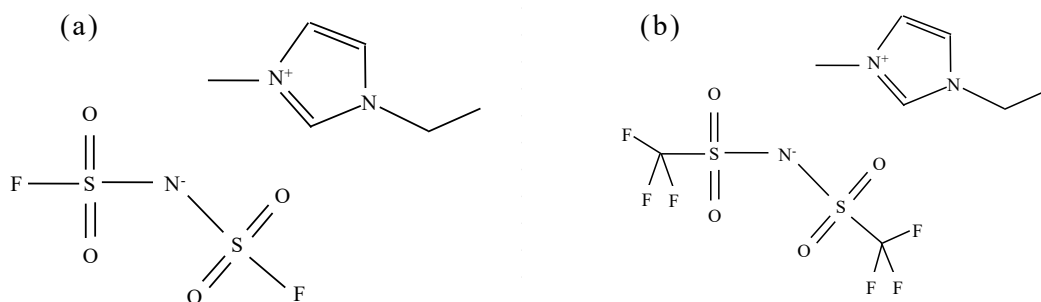
**Figure 2-2.** Molecule structure of modified silicone oils [2-8].

イオン性基含有シリコーンオリゴマーとして、X-40-2450(信越化学工業株式会社)を使用した。**Figure 2-3** にイオン性基含有シリコーンオリゴマーの模式図を示す。イオン液体をシリコーン変性したシリコーンオリゴマーでシロキサン骨格にイオン性基を導入した材料である<sup>[2-10] [2-11]</sup>。



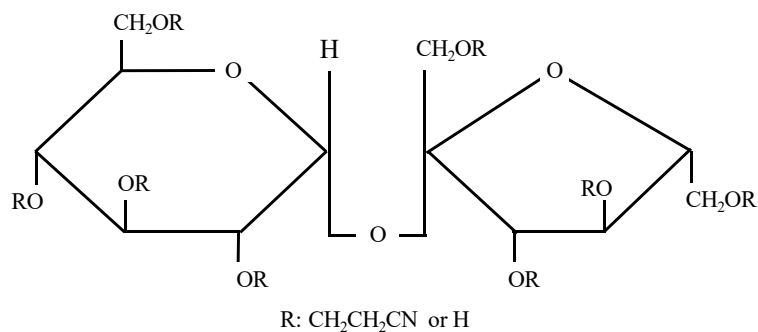
**Figure 2-3.** Schematic diagram of ionic liquid modified silicone oligomer.

イオン液体として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(【EMI】【FSI】)(富士フィルム純薬工業)と1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(【EMI】【TFSI】)(富士フィルム純薬工業)を使用した。イオン液体の構造を**Figure 2-4** に示す。



**Figure 2-4.** Molecule structure of ion liquid: (a) 【EMI】【FSI】1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (fluorosulfonyl) imide and (b) 【EMI】【TFSI】1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide.

シアノエチルスクロースとして、シアノレジン(CR-U, 信越化学工業株式会社)を使用した。**Figure 2-5** にシアノエチルスクロースの構造を示す。シアノレジンは極性の大きなシアノエチル基を分子内に有することから電場中に置かれると大きな双極子モーメントを形成し、高い比誘電率 24 (20°C × 1 kHz) <sup>[2-12]</sup> を示す。



**Figure 2-5.** Molecule structure of cyanoethylsucrose <sup>[2-15]</sup>.

**Table 2-2** に極性基含有化合物の極性基 (Polar group) の種類とそれらの比重と粘度を示す。

**Table 2-2.** Polar group-containing compounds.

Type	Polar group, etc.	Grade	Viscosity 25°C mm <sup>2</sup> /s	Specific gravity 25°C	Manufacturing company	
Modified silicone oils (Side-chain type)	Mono amino	-RNH <sub>2</sub>	KF-864	1700	0.98	SEC <sup>[2-8]</sup>
	Epoxy	-RCHOCH <sub>2</sub>	KF-101	1500	1.01	//
	Carbinol	-ROH	X-22-4015	130	0.98	//
	Carboxyl	-RCOOH	X-22-3701E	2000	0.98	//
	Fluoroalkyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	FL-100-1000CS	1000	1.28	//
	Higher fatty acid ester	-OCOR	X-22-715	14000	0.88	//
	Ionic liquid modified silicone oligomer		X-40-2450	2.5	0.97	SEC <sup>[2-11]</sup>
Ionic liquid	<b>【EMI】【FSI】</b>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	-	-	1.44	FWP
	<b>【EMI】【TFSI】</b>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	-	-	1.53	//
Cyanoethyl sucrose	Cyano	-CN	CR-U	Highly viscous	1.23	SEC <sup>[2-12]</sup>

\* SEC: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

\* FWP: FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation

## 2.2.2 複合体の作製

Figure 2-6 に複合体の作製方法を示す。最初に, Figure 2-6 (a) で示すように, SILPOT184とCAT184を10:1の重量比で混合し, PDMS溶液とした。並行して, Figure 2-6 (b) と (c) に示すように, 極性基含有化合物の準備を行った。シアノエチルスクロース (CR-U) は高粘度のため, テトラヒドロフラン (THF) に溶解し, 50 wt%溶液を調製した。CR-U 以外の材料は溶媒を使用せずに直接添加した。

PDMS溶液に極性基含有化合物を添加し, 回転攪拌機 (ARE-310, THINKY Co. Ltd.) を使用して 2000 rpm で 2 min の攪拌と脱泡を行い, PDMS/極性基含有化合物溶液を調製した。その後, 四面式フィルムアプリケーター (052-6, All Good Co. Ltd.) を使用して, PDMS/極性基含有化合物溶液をガラス板上においた厚さが 125  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に注ぎ, 溶液キャスト法により作製した (Figure 2-6 (d) 参照)。キャスト後, PET フィルムを 30 ~ 60 min 放置した後, 150°C のオーブンで 30 min 加熱して硬化させ, 厚さが 150 ~ 250  $\mu\text{m}$  の複合体を作製した。なお, 厚さの測定にはマイクロメータ (NDC-25MX, 株式会社ミツトヨ) を使用した。

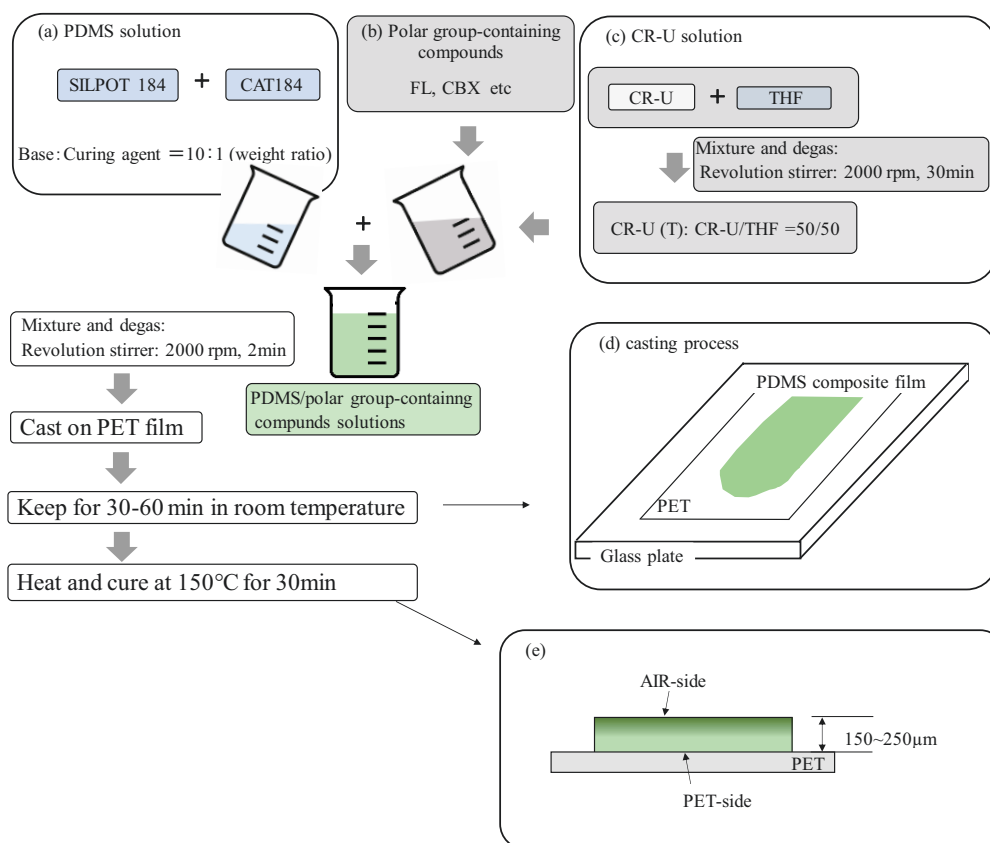


Figure 2-6. PDMS composite fabrication process: (a) PDMS solution, (b) polar group-containing compounds, (c) CR-U solution, (d) casting process and (e) cross-sectional view of PDMS composite.

ここで、**Figure 2-6 (e)** に示すように、複合体の空気面側を AIR-side とし、キャスト面 (PET フィルム接触面) 側を PET-side と定義した。

極性基含有化合物の種類は略語で示し、硬化後の極性基含有化合物を含有した PDMS 複合体の試料名を PDMS/(極性基含有化合物の略記)*z* と定義し、**Table 2-3** に示す。*z* は PDMS に対する含有量 wt%を示す。

**Table 2-3.** Composite films names.

Type	Polar group	Abbreviation	Composite name	
Modified silicone oils (Side-chain type)	Mono amino	-RNH <sub>2</sub>	AM	PDMS/AM
	Epoxy	-RCHOCH <sub>2</sub>	EP	PDMS/EP
	Carbinol	-ROH	CBN	PDMS/CBN
	Carboxyl	-RCOOH	CBX	PDMS/CBX
	Fluoroalkyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	FL	PDMS/FL
	Higher fatty acid ester	-OCOR	HF	PDMS/HF
Ionic liquid modified silicone oligomer		ILS	PDMS/ILS	
Ionic liquid	【EMI】【FSI】	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	ILF	PDMS/ILF
	【EMI】【TFSI】	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	ILT	PDMS/ILT
Cyanoethyl sucrose	Cyano group	-CN	CR-U	PDMS/CR-U

圧縮弾性率測定用の PDMS 複合体の試料は PDMS/極性基含有化合物の溶液をテフロン製ペトリ皿に注ぎ、各溶液を真空脱泡した後、試料が厚いため、150°C のオーブンで 60 min の加熱により硬化させ、直径 30 mm の厚さ 5 mm の試料を作製した。

### 2.2.3 比誘電率

比誘電率はインピーダンスアナライザー (SI1260 and SII1296, Solartron Co. Ltd.) を使用して測定した。

### 2.2.4 圧縮弾性率

圧縮弾性率はテンシロン万能材料試験機 (RTC-1250A, 株式会社 A&D) を使用して測定した。5 kN のロードセルを使用し、圧縮速度は 0.5 mm/min の条件で測定した。

### 2.2.5 空間電荷分布

Figure 2-7 にパルス静電応力 PEA 法の電極部の模式図を示す。上部電極は導電ゴム、下部電極にはアルミニウムを用いた。電圧とパルス電圧は上部電極側から印加した。エラストマー内部では弾性波の減衰が大きいため、パルス信号の上部電極(導電ゴム電極)からの信号が下部アルミニウム電極 (Al) 下の圧電素子センサーに至るまでに弾性波が減衰し、上部電極界面付近の空間電荷分布は不正確である。そこで、圧電素子側の Al 電極界面付近の空間電荷分布だけに注目した<sup>[2-19]</sup>。本章で示している空間電荷分布のグラフは断らない限り、AIR-side 側と PET-side 側を下部 (Al 電極) に接触させ、それぞれ極性を陽極と陰極に変えた場合の下部電極/試料界面付近の測定結果を同じグラフ内に示した。電場を 1 ~ 5 kV/mm に変化させ、200 V × 400 Hz のパルス条件で測定し、電場印加 5 min 後のデータを取得した。

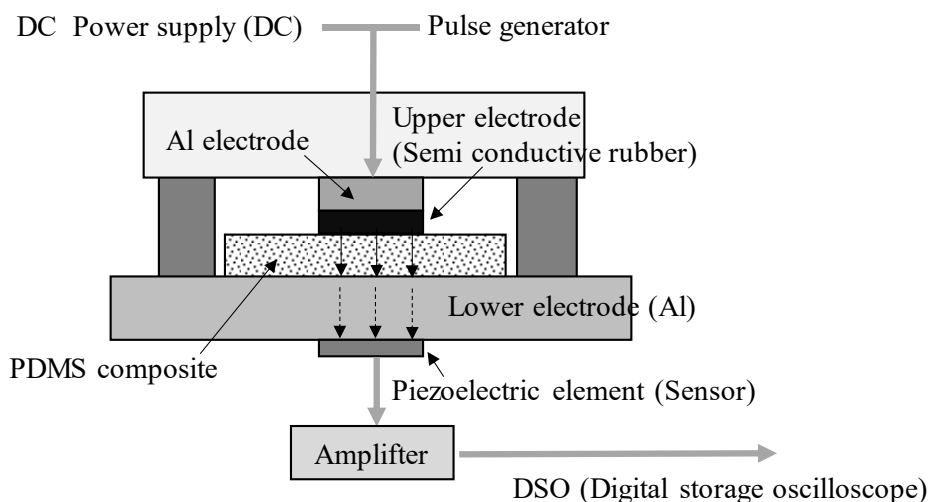
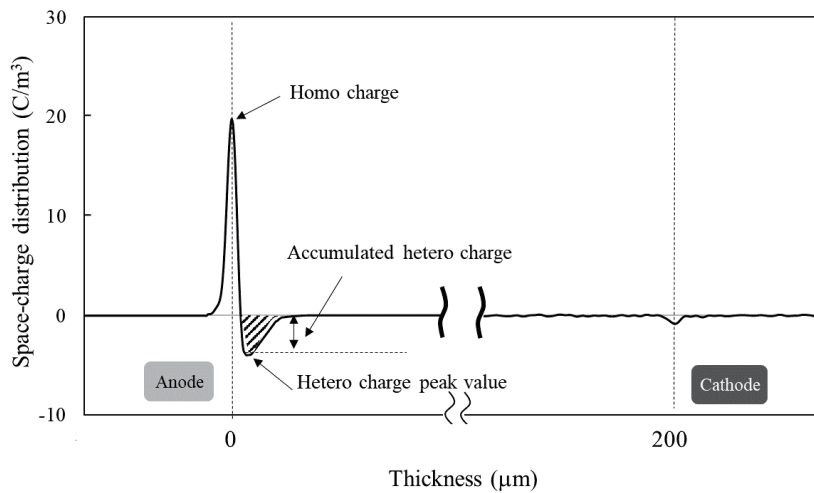


Figure 2-7. Schematic diagram of electrode for PEANUT method.

Figure 2-8 に空間電荷分布を合成した場合の一例を示す。X 軸と Y 軸は試料の厚さと空間電荷密度 ( $C/m^3$ ) をそれぞれ示し、左側と右側の破線は陽極/試料界面と陰極/試料界面をそれぞれ示している。ここで、電極/試料界面付近の試料内部で観測される電極とは反対極性の電荷蓄積のピーク値をヘテロ電荷ピーク値 (Hetero charge peak value) と定義した。

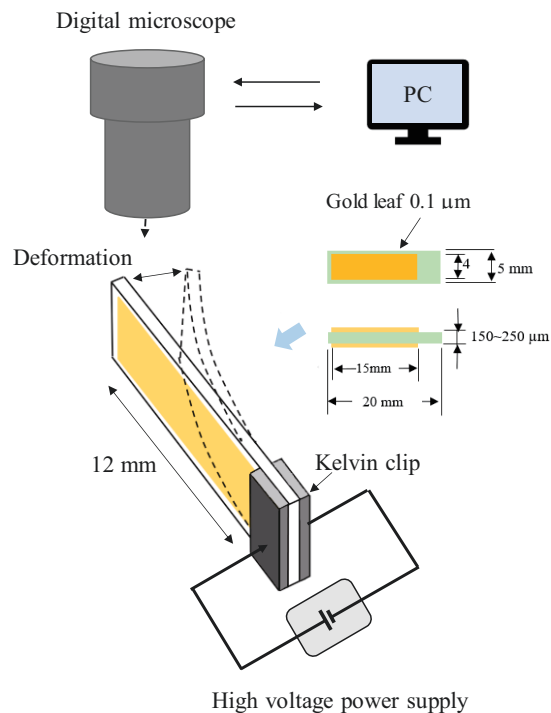




**Figure 2-8.** Definition of hetero charge peak value. The dashed line marks the position of the electrode/specimen interface. Left and right electrode: Al.

### 2.2.6 屈曲変形

**Figure 2-9** に屈曲変形測定用の試料と屈曲変形測定方法の模式図を示す。作製した PDMS 複合体を長さ 20 mm, 幅 5 mm に切断した。この両面に電極として, 長さ 15 mm, 幅 4 mm, 厚さ 0.1 μm の金箔 (カタニ産業株式会社) を貼り, 屈曲変形測定用の試料とした。



**Figure 2-9.** Experimental setup for measuring bending deformation.

試料の自重の影響を避けるために、試料を床面に対して垂直に設置した。ケルビンクリップで試料の一端を挟み、クリップから試験片の先端まで 12 mm となるように設定し、両電極間に直流電圧 (DC) を印可した。直流電源には最大出力が 850 V (矩形波出力) の自作電源装置を使用した。AIR-side 側に貼った電極を陽極 (Anode) とし、電圧の印加とオフの間欠周波数 0.1 Hz で屈曲変形を測定した。屈曲変形は電場下で試料の上部に設置したデジタル顕微鏡を通して PC 画面上で測定した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 複合体の硬化状態

Table 2-4 に各複合体の極性基含有化合物の最大含有量 (Max content) と硬化状態を示す。最大含有量を超えた複合体は、まったく硬化しない状態か、あるいは硬化が不十分で表面の粘着性が高く、極性基含有化合物の顕著なブリードアウト現象がみられた。PDMS/AM 10.6 と PDMS/HF 10.0 は硬化しなかった。また、PDMS/CBN 20.0 は硬化したが、ブリードアウト現象がみられた。PDMS/CBX 40.0, PDMS/ILS 25.0, PDMS/ILF 1.8 および PDMS/ILT 1.8 は硬化が不十分で表面の粘着性が高い複合体であった。良好な硬化状態を示した複合体は PDMS/EP 20.3, PDMS/FL 40.1 および PDMS/CR-U 42.9 の三種類であった。

### 2.3.2 極性基含有化合物の屈曲変形に及ぼす効果

Table 2-4 に最大含有量の各 PDMS 複合体の電場 3 kV/mm 下の屈曲変形の結果を示す。屈曲変形のマイナス表示は陰極方向に変形したことを示している。PDMS/ILS 25.0, PDMS/ILF 1.8 および PDMS/ILT 1.8 は、わずかではあるが陽極側に変形した。PDMS/CBX 40.0, PDMS/FL 40.1 および PDMS/CR-U 42.9 は陰極方向への比較的大きな屈曲変形を示した。他方、PDMS の屈曲変形は非常に小さいことから、CBX, FL および CR-U の添加効果が認められた。

大きな屈曲変形を示したシアノ基 (-CN) を有するシアノエチルスクロース (CR-U), フルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) を有する変性シリコーンオイル (FL) およびカルボキシル基 (-RCOOH) を有する変性シリコーンオイル (CBX) を含有した複合体に関して、さらに詳細に調査を行った。

**Table 2-4.** Appearance and bending deformation of PDMS composites.

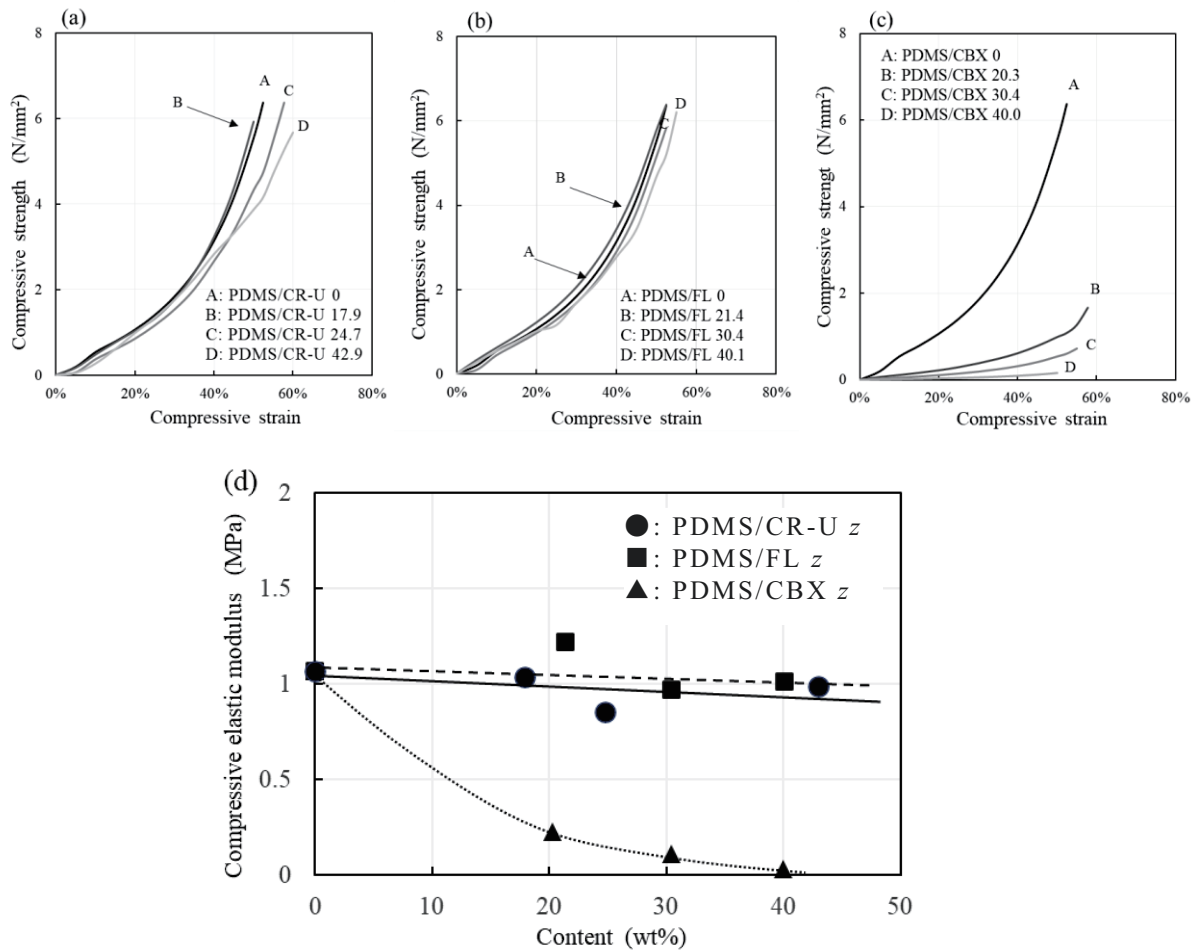
Composite name	Max. content (wt%)	State after curing (150°C×30min)	Bending deformation (μm) /3 kV/mm	Thickness (μm)
PDMS/AM 10.6	10.6	Non-gelled (Uncured)	—	—
PDMS/EP 20.3	20.3	—	0	227
PDMS/CBN 20.0	20.0	Bleed	—	—
PDMS/CBX 40.0	40.0	Insufficient curing (Bleed)	-761	238
PDMS/FL 40.1	40.1	—	-280	200
PDMS/HF 10.0	10.0	Non-gelled (Uncured)	—	—
PDMS/ILS 25.0	25.0	Insufficient curing (Bleed)	+19	210
PDMS/ILF 1.8	1.8	Insufficient curing (Bleed)	+7	178
PDMS/ILT 1.8	1.8	Insufficient curing (Bleed)	+15	180
PDMS/CR-U 42.9	42.9	—	-254	180
PDMS	—	—	-10	210

### 2.3.3 圧縮弾性率

**Figure 2-10 (a), (b) および (c)** に PDMS/CR-U *z*, PDMS/FL *z* および PDMS/CBX *z* 複合体の応力—歪み曲線(SS 曲線)をそれぞれ示す。PDMS/CR-U *z* および PDMS/FL *z* の SS 曲線は CR-U と FL の含有量にかかわらず、それぞれほぼ同様な勾配を示した。PDMS/CBX *z* は CBX の含有量の増加にともない勾配が減少した。

**Figure 2-10 (d)** に SS 曲線の低圧縮応力領域の初期勾配から計算した圧縮弾性率の各極性基含有化合物の含有量依存性を示す。PDMS/CR-U *z* と PDMS/FL *z* の圧縮弾性率は含有量の増加に伴ってわずかではあるが減少したが、極性基を含まない PDMS とほぼ同じであり実用的に十分な機械的強度を示した。他方、PDMS/CBX *z* の圧縮弾性率は含有量の増加とともに大幅に減少した。一般に、シリコーンの硬化には過酸化物加硫、縮合

反応型、付加反応型などがあり、使用する添加物や接触材料によっては硬化阻害を引き起こすことが知られている<sup>[2-17]</sup>。付加反応型においては架橋剤と反応するアルコール、水、カルボン酸などの化合物の阻害を受けることが知られており、PDMS/CBX  $z$  の著しい圧縮弾性率の減少は硬化反応がカルボキシル基によって妨げられる硬化阻害によるためと考えられる。

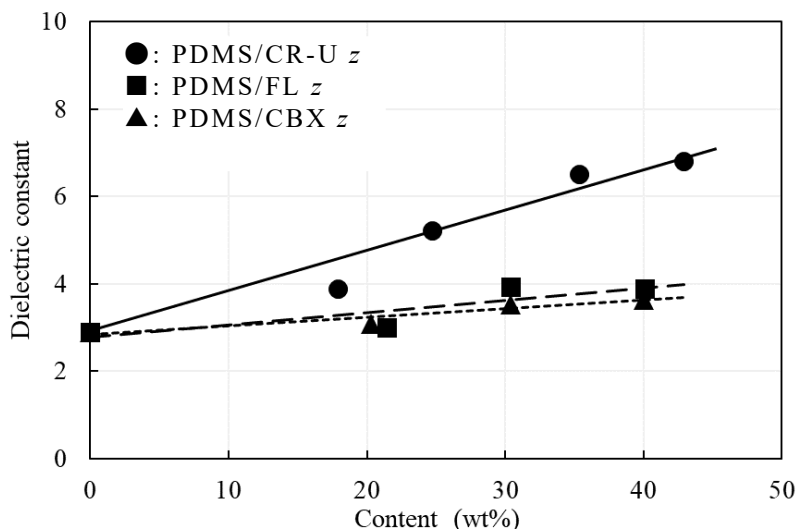


**Figure 2-10.** Stress-strain diagram (S-S curve): (a) PDMS/CR-U  $z$ , (b) PDMS/FL  $z$  and (c) PDMS/CBX  $z$ . Relationship between the compressive elastic modulus and polar group-containing compounds content (d).

### 2.3.4 比誘電率

Figure 2-11 に 1000 Hz における PDMS/CR-U  $z$ , PDMS/FL  $z$  および PDMS/CBX  $z$  の比誘電率と極性基含有化合物の含有量の関係を示す。各複合体の比誘電率は極性基

含有化合物の含有量の増加とともに増加を示し、PDMS/CR-U 42.9 が比較的大きな比誘電率を示した。PDMS/CR-U  $z$  の比誘電率が高い結果は CR-U が極性の高いシアノエチル基を保有している影響と考えられる。



**Figure 2-11.** Relationship between the dielectric constant and polar group-containing compounds content.

### 2.3.5 空間電荷分布

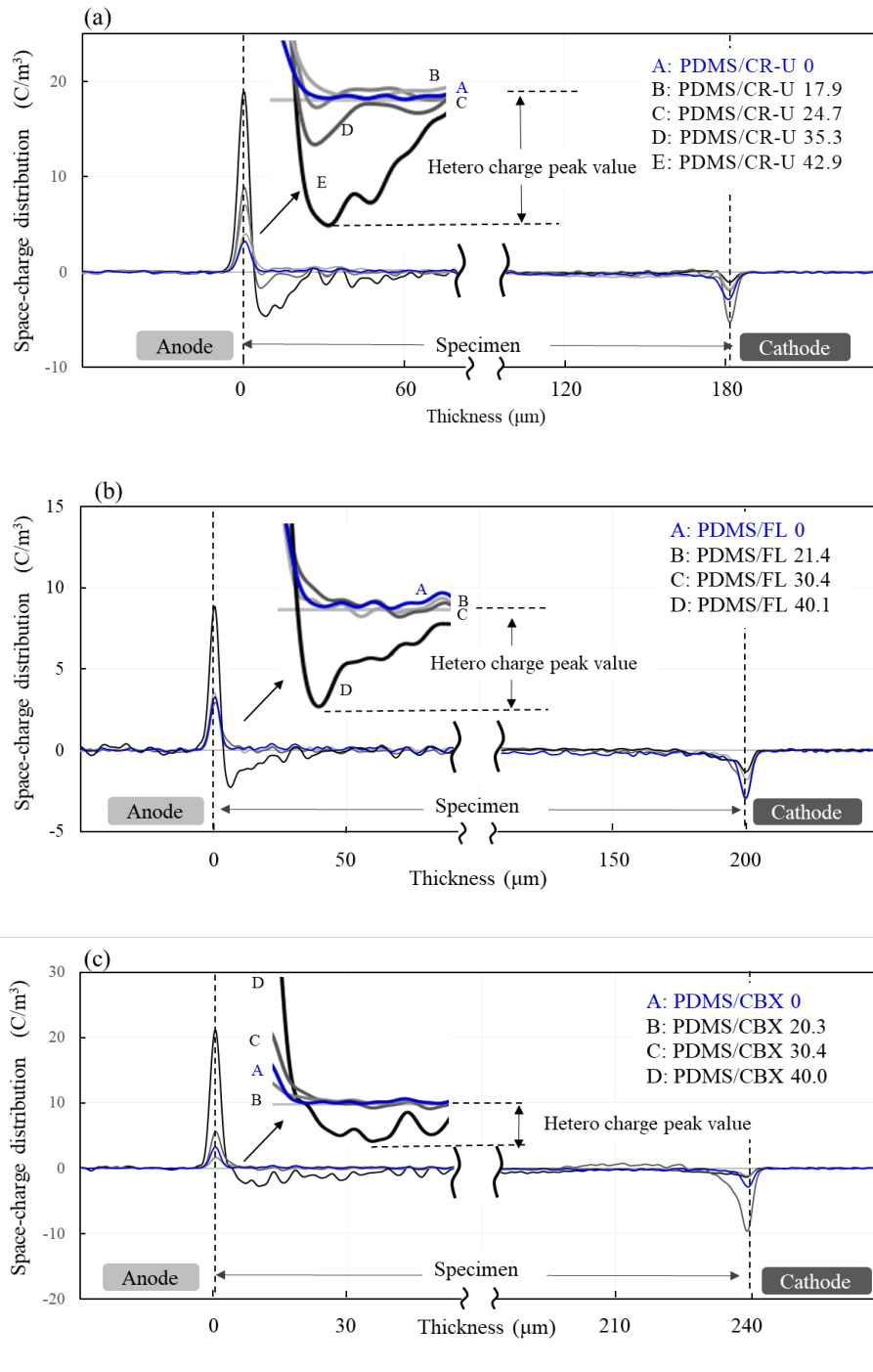
#### 2.3.5.1 極性基含有化合物の含有量依存性

**Figure 2-12 (a), (b)** および **(c)** に電場 3 kV/mm 下の PDMS/CR-U  $z$ , PDMS/FL  $z$  および PDMS/CBX  $z$  の空間電荷分布をそれぞれ示す。グラフの X 軸と Y 軸は陽極/試料界面をゼロとしたときの位置(厚さ)と空間電荷密度をそれぞれ示す。

**Figure 2-12 (a)** から、PDMS/CR-U  $z$  の空間電荷分布は PDMS/CR-U 35.3 と 42.9 で陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)が認められた。他方、陰極/試料界面付近の試料内部には電荷蓄積は認められず、非対称性空間電荷分布を示した。

**Figure 2-12 (b)** から、PDMS/FL  $z$  の空間電荷分布は PDMS/FL 40.1 だけに陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)が認められた。他方、陰極/試料界面付近の試料内部には陽極/試料界面付近のような電荷蓄積は認められず、非対称性空間電荷分布を示した。

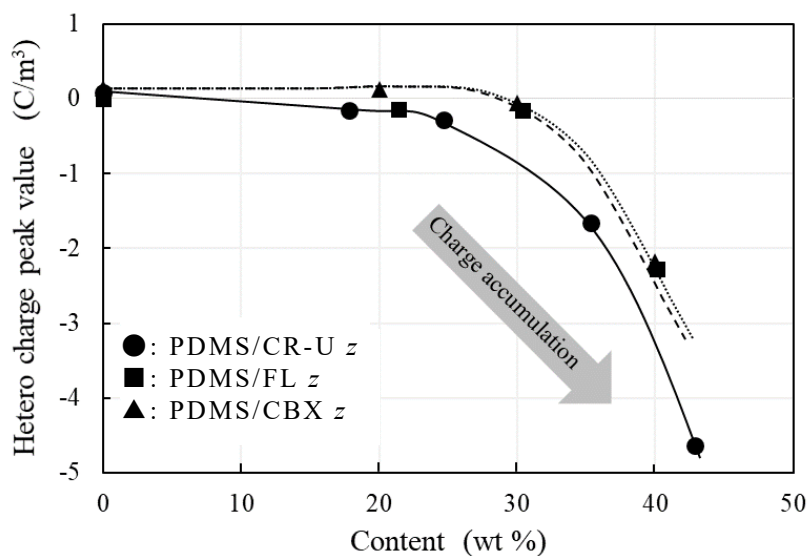
**Figure 2-12 (c)** から、PDMS/CBX  $z$  の空間電荷分布は PDMS/CBX 40.0 だけに陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)が認められた。他方、陰極/試料界面付近の試料内部には電荷蓄積は認められず、非対称性空間電荷分布を示した。



**Figure 2-12.** Space-charge distribution of PDMS composites: (a) PDMS/CR-U  $z$ , (b) PDMS/FL  $z$  and (c) PDMS/CBX  $z$ . The dashed line indicates the position of the electrode/specimen interface. Electric field: 3 kV/mm.

このように、いずれの複合体も陽極試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)が認められる非対称性空間電荷分布を示した。

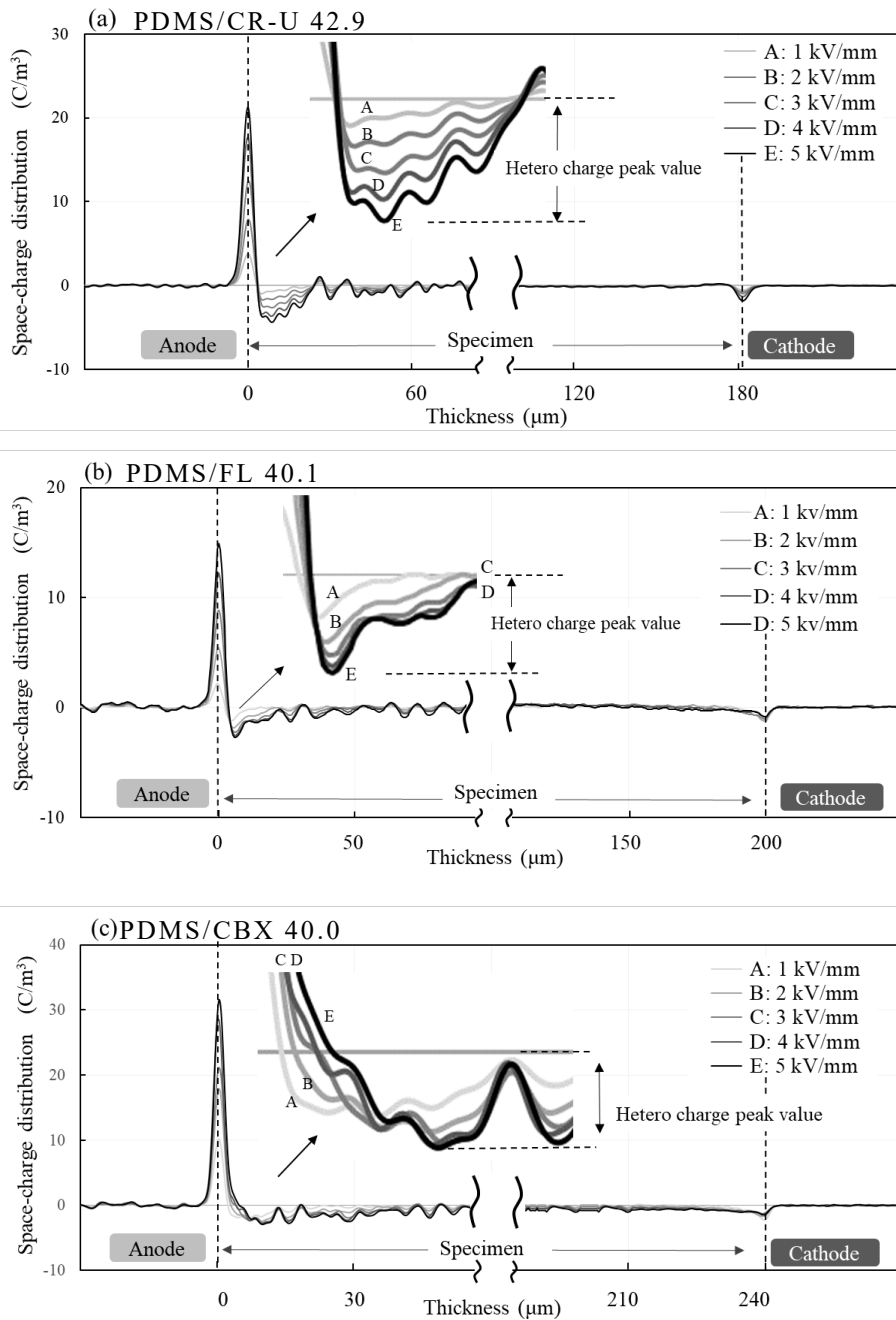
**Figure 2-13** に各複合体のヘテロ電荷ピーク値と極性基含有化合物の含有量の関係を示す。各複合体のヘテロ電荷ピーク値は極性基含有化合物の含有量が 30 wt%を超えるあたりから急激に増加した。



**Figure 2-13.** Relationship between the hetero charge peak value and polar group-containing compounds content. Electric field: 3kV/mm.

### 2.3.5.2 電場依存性

**Figure 2-14 (a), (b)** および **(c)** に電場 1 ~ 5 kV/mm における PDMS/CR-U 42.9, PDMS/FL 40.1 および PDMS/CBX 40.0 の空間電荷分布をそれぞれ示す。いずれの複合体においても、陽極/試料界面付近の試料内部のヘテロ電荷ピーク値(負電荷蓄積)はそれぞれ電場の増加にともない増加した。他方、電場の増加にかかわらず、陰極/試料界面付近の試料内部には電荷蓄積はみられず、1 ~ 5 kV/mm の電場下では、いずれの複合体も非対称性空間電荷分布を示した。



**Figure 2-14.** Space-charge distribution of PDMS composites: (a) PDMS/CR-U 42.9, (b) PDMS/FL 40.1 and (c) PDMS/CBX 40.0. The dashed line indicates the position of the electrode/specimen interface. Electric field: 1 ~ 5 kV/mm.

**Figure 2-15** に陽極/試料界面付近の試料内部のヘテロ電荷ピーク値と電場の関係を示す。何れの複合体のヘテロ電荷(負電荷)ピーク値は電場の増加とともに増加した。



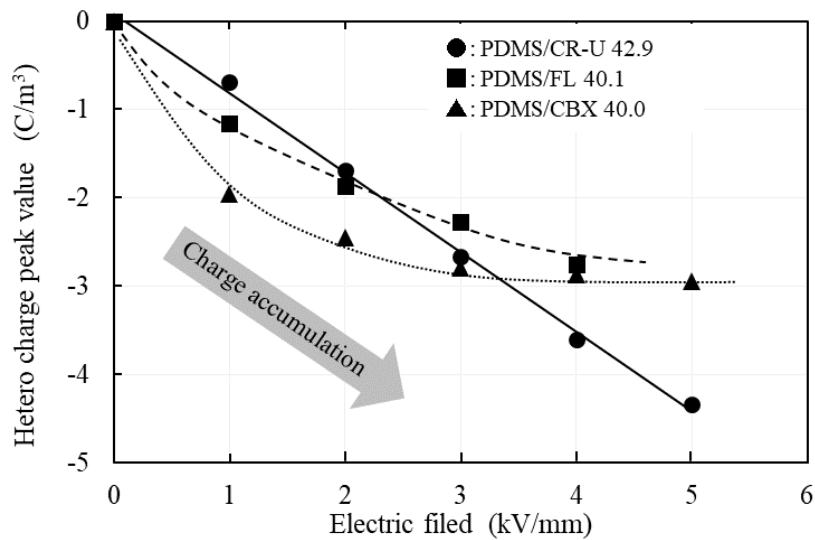


Figure 2-15. Electric field dependence of hetero charge peak value.

### 2.3.6 屈曲変形挙動

#### 2.3.6.1 極性基含有化合物の含有量依存性

Figure 2-16 に電場 3 kV/mm 下の PDMS/CR-U  $z$ , PDMS/FL  $z$  および PDMS/CBX  $z$  の屈曲変形と極性基含有化合物の含有量との関係を示す。各複合体の屈曲変形は極性基含有化合物の含有量の増加とともに増加し、陰極側に屈曲変形した。極性基含有化合物の含有量が 30 wt% を超えるあたりから、屈曲変形が大幅に増加し、PDMS/CBX 40.0 の屈曲変形は 780  $\mu\text{m}$  に達した。

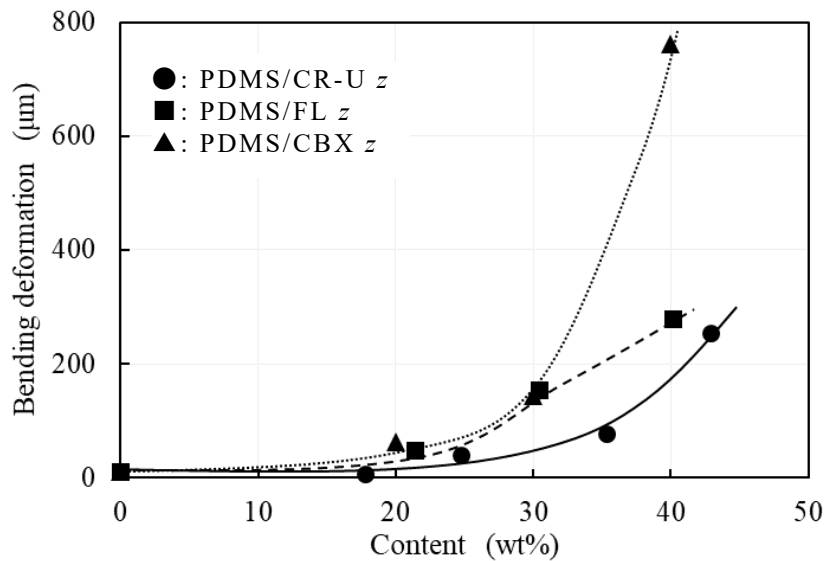


Figure 2-16. Relationship between the bending deformation and polar group-containing compounds content. Electric field: 3kV/mm.

### 2.3.6.2 電場依存性

Figure 2-17 に PDMS/CR-U 42.9, PDMS/FL 40.1 および PDMS/CBX 40.0 の屈曲変形と電場との関係を示す。一般に、マクスウェル応力  $P$  は式 (2-1) であらわされる。

$$P = \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2 = \varepsilon_r \varepsilon_0 (V/d)^2 \quad (2-1)$$

ここで、 $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $E$ ,  $V$ , および  $d$  はそれぞれ比誘電率, 真空誘電率, 電場, 電圧および厚さを示す。各複合体の屈曲変形は電場のおおよそ二乗に比例して増加し、マクスウェル応力に近似した。

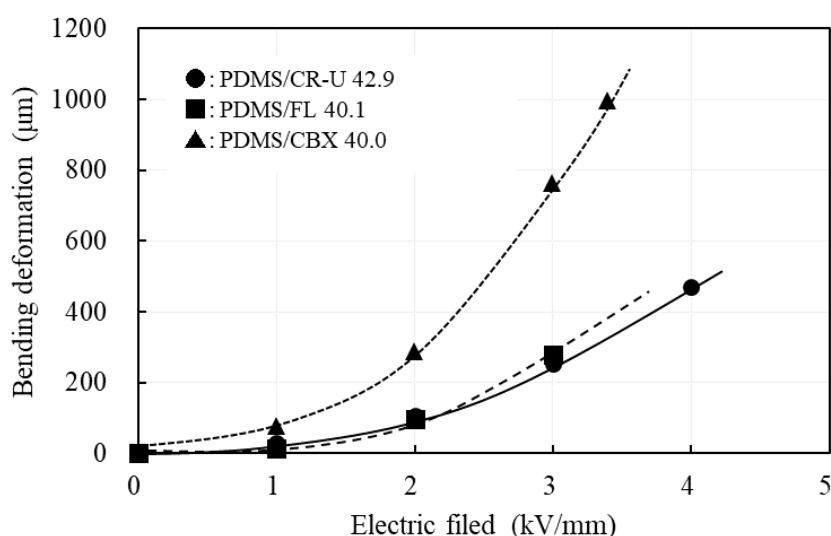


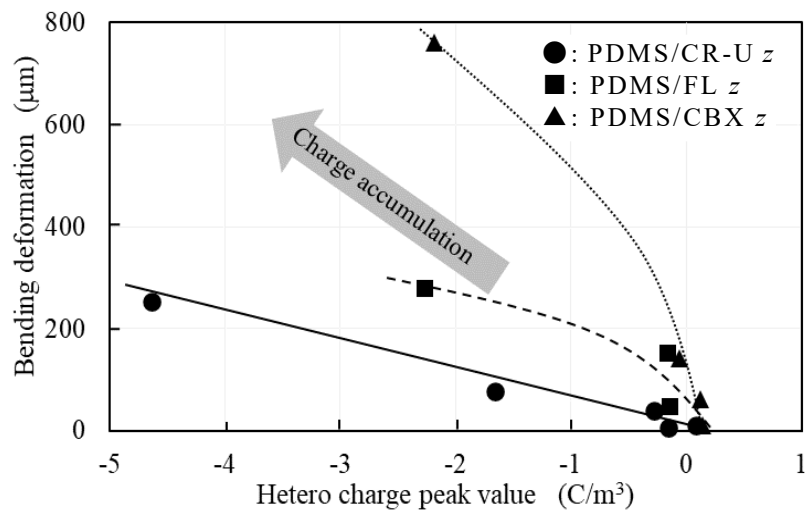
Figure 2-17. Relationship between the bending deformation and electric field.

### 2.3.6.3 屈曲変形とヘテロ電荷ピーク値

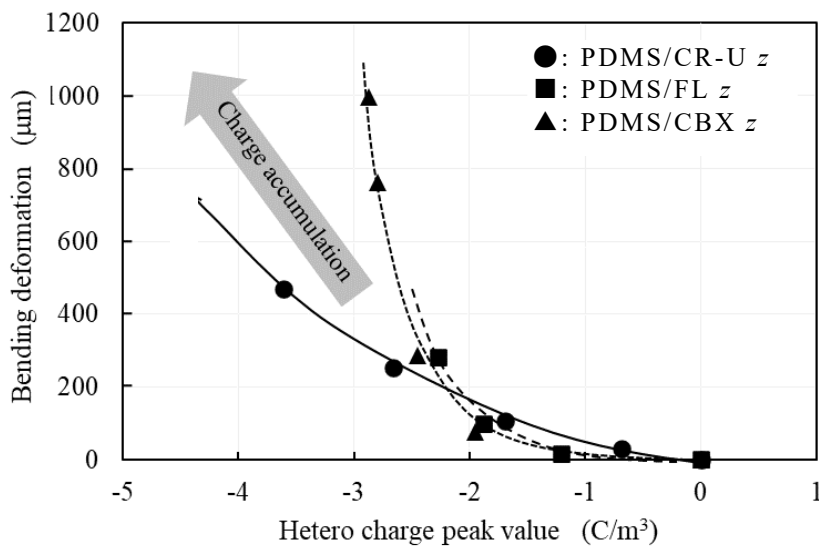
各極性基含有化合物の含有量と空間電荷分布の関係を示した Figure 2-12 から得たヘテロ電荷ピーク値と屈曲変形との関係を Figure 2-18 に示す。各 PDMS 複合体の屈曲変形はヘテロ電荷ピーク値の増加とともに増加した。

また、Figure 2-14 の電場と空間電荷分布の関係から得たヘテロ電荷ピーク値と屈曲変形との関係を Figure 2-19 に示す。各 PDMS 複合体の屈曲変形はヘテロ電荷ピーク値の増加とともに増加し、ヘテロ電荷ピーク値は屈曲変形に大きく影響を及ぼすことを確認した。なかでも、PDMS/CBX 40.0 のヘテロ電荷ピーク値は PDMS/CR-U 42.9 および PDMS/FL 40.1 のピーク値と同等の値を示したにもかかわらず、PDMS/CBX 40.0 は二つの複合体よ

りも大きな屈曲変形を示した。これは圧縮弾性率の著しい低下によるものと考えられる。PDMS/CBX  $z$  は興味深い材料であるが、硬化阻害による圧縮弾性率の著しい低下と CBX のブリード現象がみられることから誘電アクチュエータの材料としては課題があるものと考えられる。



**Figure 2-18.** Relationship between the bending deformation and the hetero charge peak value when the content of the polar group-containing compounds changes. Electric field: 3 kV/mm.



**Figure 2-19.** Relationship between the bending deformation and hetero charge peak value when the electric field changes.

## 2.4 結論

本章では極性基含有化合物を含有した PDMS 複合体を作製して、極性基含有化合物の電場下の屈曲変形への効果に関して、おもに空間電荷分布との関連を検討した。その結果、下記の結論を得た。

- 1) 複合体の屈曲変形は極性基含有化合物の含有量の増加や電場の増加にともない増加した。
- 2) 空間電荷分布は陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷の蓄積を示し、陰極/試料界面付近の試料内部にはヘテロ電荷の蓄積が認められない非対称性空間電荷分布を示した。
- 3) 複合体内のヘテロ電荷ピーク値は極性基含有化合物の含有量と電場の増加とともに増加した。
- 4) 複合体の屈曲変形はヘテロ電荷ピーク値の増加とともに増加を示し、試料内部の電荷蓄積が屈曲変形に重要な役割を担っていることを示唆した。
- 5) フルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) 変性シリコーンオイルとシアノエチルスクロースの PDMS 複合体は高分子アクチュエータとして実用的な材料として期待できる。

## 参考文献

- [2-1] S. Tamura, R. Kiyono, T. Hirai, Dielectric Actuator Behavior and Space-charge Distribution of Silicone Composites Containing Polar Groups, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **45** (4), 143-148 (2020).
- [2-2] M. Ali, T. Ueki, D. Tsurumi, T. Hirai, Influence of Plasticizer Content on the Transition of Electromechanical Behavior of PVC Gel Actuator, *Langmuir*, **27**, 7901-7908 (2011).
- [2-3] T. Hirai, Dielectric Gels in Soft Actuators, *Springer Japan*, Chapter 12, 169-182 (2014).

- [2-4] C. Li, H. Xia, Q. Ni, Actuation Characteristics and Mechanism of Electro-active, *Langmuir*, **36**, 14933-14941 (2020).
- [2-5] N. Terasawa, Self-Standing High-Performance Transparent Actuator Based on Poly (dimethyl-siloxane)/TEMPO-Oxidized Cellulose N5 nanofibers/Ionic Liquid Gel, *Langmuir*, **36**, 6154-6159 (2020).
- [2-6] 井上幸彦, 巖虎, 奥崎秀典, イオン液体/ポリジメチルシロキサゲルの電気力学特性とアクチュエータ挙動, *高分子論文集*, **68** (3), 122-126 (2011).
- [2-7] D. Yang, S. Huang, M. Ruan, S. Li, Y. Wu, W. Guo and L. Zhang, Improved electromechanical properties of silicone dielectric elastomer composites by tuning molecular flexibility, *Composites Science and Technology*, **155**, 160-168 (2018).
- [2-8] 信越化学工業株式会社, 変性シリコーンオイル, (2021).
- [2-9] 谷村正光, 岸本圭一, 有機変性シリコーンオイル, *有機合成化学*, **40** (6), 575-581 (1982).
- [2-10] 信越化学工業株式会社, 特開 2018-70545 (P2018-70545A).
- [2-11] Shin-Etsu Chemical Co., Ltd, New Products Guide, 6 (2017).
- [2-12] 信越化学工業株式会社, シアノレジン, (2018).
- [2-13] 佐藤利文, 中蔦剛士, 鶴谷圭介, 田村徹, 丹呉浩侑, 両面発光分散型無機 EL 発光パネルの電気特性, *日本印刷学会誌*, **43** (6), 436-440 (2006).
- [2-14] 金原茂, 田坂茂, 稲垣訓宏, シアノエチル基を側鎖に持つ高分子の分子運動と誘電性, *繊維学会誌*, **49**, 48-53 (1993).
- [2-15] 丸山利敵, 福井胃生, 金子達意, シアノレジン, *Polyfile (ポリファイル)*, **28**, 44-47 (1991).
- [2-16] THE DOW CHEMICAL COMPANY SALES SPECIFICATION, (2019).
- [2-17] 山谷正明, シリコーン大全集, 第 5 章 5.4 付加反応型シリコーンゴム, *日刊工業新聞社*, 155-170 (2016).
- [2-18] 石神直哉, 第 10 回シリコーンゴム, *ゴム協会誌*, **89**, 68-72 (2015).
- [2-19] 村上貴昭, 柴隆一, PVC の空間電荷形成と漏れ電流特性に及ぼす安定剤の影響, *電学論 A*, **117** (6), 647-648 (1997).

## 第 3 章 PDMS/シアノエチルスクロース複合体の形態と電場

### 応答性<sup>[3-1][3-2]</sup>

#### 3.1 緒言

第 2 章では一部の PDMS/極性基含有化合物複合体が電場下で屈曲変形することを確認した。PDMS は疎水性を示す代表的な材料であり、極性基含有化合物との混和性は複合体の形態(相分離と断面構造)の形成、ひいては屈曲変形に影響を及ぼすことが考えられる。第 3 章では屈曲変形が大きく、良好な再現性と安定性のある変形挙動を示した PDMS にシアノエチルスクロース (CR-U) を添加した PDMS/CR-U 複合体の変形挙動と形態との関係を調査した。

一般に同じ化学物質から得られた高分子複合材料でも溶媒を替えるなどの作製方法によって形態や物理値が大きく異なる場合がある<sup>[3-3]-[3-5]</sup>。言うまでもなく、誘電現象も材料の不均一構造に強く影響を受けることが考えられ、作製方法により形態が変化し、駆動特性が形態の影響を受けることが考えられる。平井らはメタクリル酸メチルブチルアクリレートおよびメタクリル酸メチルのトリブロック共重合体 (PMMA-BA-MMA) について、ラメラ構造と球形構造では変形が小さく、シリンダー構造では大きな変形を示すことを実証し、ナノスケールの相分離がトリブロック共重合体の変形挙動に決定的な影響を及ぼしたと結論付けた<sup>[3-6]-[3-8]</sup>。G. Diguëtらは同じ剛性を持つ軟質エラストマーの電気応答性は、それらの化学的性質と多相微細構造に強く依存すると報告した<sup>[3-9]</sup>。X. Zhangらはマイクロ ZnO/PDMS 複合材料の誘電および圧電挙動は ZnO 粒子の分散性に強く依存することを示した<sup>[3-10]</sup>。S. Gaoらはコアシェル構造が誘電エラストマー複合材料の電気機械的作動特性の改善と優れた柔軟性維持の両方で重要な役割を果たすことを示した<sup>[3-11]</sup>。また、井上らはイオン液体/PDMS ゲルのアクチュエータ挙動の研究で、イオン液体濃度の増加にともなう相分離や不均質化の原因による、ゲル内部のイオン液体の液滴現象を報告した<sup>[3-12]</sup>。このように、形態が変形挙動に大きな影響を与えることが示唆されるが、PDMS/CR-U 複合体の形態と変形挙動について、電気的特性や空間電荷分布などと体系的に検討された報告例が無い。

第 2 章では CR-U の溶媒として、テトラヒドロフラン (THF) だけを使用して PDMS/CR-U 複合体を作製した。第 3 章では THF に加えて、CR-U に対して高親和性<sup>[3-13]</sup>を示すアセトン (ACT) も使用し、ACT と THF の割合の異なる溶液で複合体を作製して検討した。最初に PDMS/CR-U 複合体の断面構造を調査し、次に PDMS と CR-U に対する ACT と

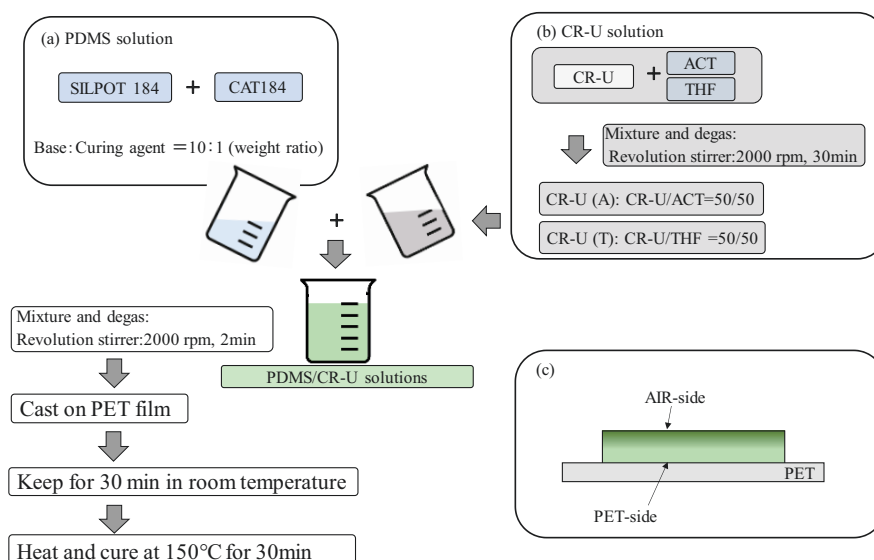
THF のそれぞれの混和性を確認した。さらに、PDMS/CR-U/溶媒の溶液の混和性と粘度を確認し、溶液の相分離形成過程と断面構造形成過程の関係について考察した。最終的に、複合体の表面組成分析、機械的特性、表面抵抗率、比誘電率、インピーダンス特性、空間電荷分布および屈曲変形を測定し、形態と電場下の屈曲変形挙動に関して体系的に調査した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 PDMS/CR-U 複合体作製

#### 3.2.1.1 複合体の作製手順

**Figure 3-1** に PDMS/CR-U 複合体の作製方法を示す。**Figure 3-1 (a)** に示すように、SILPOT184 と CAT184 を 10:1 の重量比で混合し、PDMS 溶液とした。並行して、**Figure 3-1 (b)** に示すように、CR-U を ACT と THF に溶解し、それぞれ CR-U (A) と CR-U (T) の 50 wt% 溶液を調製した。次に、PDMS 溶液に CR-U (A) と CR-U (T) 溶液を混合し、PDMS/CR-U の溶液を準備した。複合体は 2.2.2 節と同様な方法で作製した。**Figure 3-1 (c)** に示すように硬化後の複合体の空気面側を AIR-side とし、キャスト面 (PET フィルム接触面) を PET-side と定義した。また、PDMS/CR-U 複合体を PDMS/CR-U ( $A_x/T_y$ )  $z$  と定義した。 $x$  と  $y$  はそれぞれ最終的な ACT と THF の比率を示し、 $z$  は PDMS 溶液に対する CR-U 含有量 (wt%) であり、 $z$  は 17.9 ~ 42.9 wt% とした。



**Figure 3-1.** PDMS/CR-U composite fabrication process: (a) PDMS solution and (b) CR-U solution and (c) cross-sectional view of PDMS/CR-U composite.

### 3.2.1.2 CR-U 添加量を変化させた場合のキャスト溶液組成

Tables 3-1 と 3-2 に CR-U の添加量を変化させた場合の ACT だけを使用した PDMS/CR-U (A100/T0)  $z$  と THF だけを使用した PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  の最終的な組成をそれぞれ示す。

**Table 3-1.** Compositions of PDMS/CR-U (A100/T0)  $z$

Material	PDMS	CR-U content, $z$ (wt%)			
		17.9	24.7	30.4	42.9
SILPOT184	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
CAT184	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CR-U	-	2.40	3.60	4.80	8.25
ACT	-	2.40	3.60	4.80	8.25
THF	-	-	-	-	-
Thickness ( $\mu\text{m}$ )		190-220			

**Table 3-2.** Compositions of PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$

Material	CR-U content, $z$ (wt%)				
	17.9	24.7	30.4	42.9	
SILPOT184	10.00	10.00	10.00	10.00	
CAT184	1.00	1.00	1.00	1.00	
CR-U	2.40	3.60	4.80	8.25	
ACT	-	-	-	-	
THF	2.40	3.60	4.80	8.25	
Thickness ( $\mu\text{m}$ )		170-210			

### 3.2.1.3 ACT と THF の割合の異なるキャスト溶液組成

CR-U 含有量を 42.9 wt% の一定とし, 式 (3-1) で定義するキャスト溶液中の全容媒量に対する THF の割合  $y$  が 0 ~ 100 となるように CR-U (A) と CR-U (T) を PDMS 溶液に混合した。THF の割合  $y$  は式 (3-1) で求め,  $x$  と  $y$  の関係を式 (3-2) に示す。

$$y = \left( \frac{w_{\text{THF}}}{w_{\text{THF}} + w_{\text{ACT}}} \right) 100 \quad (\text{wt}\%) \quad (3-1)$$



ここで、 $w_{\text{THF}}$ と $w_{\text{ACT}}$ はそれぞれ THF と ACT の重量である。ACT と THF の割合をそれぞれ  $A_x$  と  $T_y$  とし、溶媒組成を  $(A_x/T_y)$  と記載する。

$$x + y = 100 \quad \text{-----} \quad (3-2)$$

**Table 3-3** に最終的な組成を示す。

**Table 3-3.** Compositions of PDMS/CR-U ( $A_x/T_y$ ) 42.9

Material	$A_x/T_y$					
	A100/T0	A75/T25	A50/T50	A25/T75	A12.5/T87.5	A0/T100
SILPOT184	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
CAT184	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CR-U	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25
ACT	8.25	6.20	4.12	2.05	1.03	-
THF	-	2.05	4.12	6.20	7.22	8.25
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	170-220					

### 3.2.2 溶液粘度

粘度は音叉振動計 (SV-10A, 株式会社 A&D) を使用して 20 °C で測定した。音叉振動計には 2 枚の薄いセンサープレートがあり、センサーが音叉のように逆位相で一定の正弦波振動で振動され、同じ周波数の電磁力で駆動する。電磁駆動装置はセンサープレートの振動を制御して一定の振幅を維持させる。その時の駆動電流がセンサープレートとサンプル流体の間に生成される粘性の大きさとして検出される。これにより、粘度は流体内の発振器を共振させ、一定の振幅で発振器を動かすのに必要なトルクから得られる。

### 3.2.3 引張弾性率

引張弾性率はテンシロン万能材料試験機 (RTC-1250A, 株式会社 A&D) を使用して測定した。10 N のロードセルを使用し、引張速度は 50 mm/min の条件で測定した。引張弾性率は低引張歪み領域における初期勾配から計算した。

### 3.2.4 断面構造

複合体の断面構造はレーザー顕微鏡 (OLYMPUS LEXT OLS4100, オリンパス株式会社) を使用して断面画像を取得した。

### 3.2.5 表面組成

複合体の表面組成は ATR 分析 (FT/IR-4600 タイプ A: 日本分光株式会社) を使用して、入射角 45 度で分析した。

### 3.2.6 インピーダンスと比誘電率

誘電アクチュエータは高電場下での誘電挙動を解析する必要があることから、インピーダンスと比誘電率は高電場下で測定した。Figure 3-2 にインピーダンスアナライザ (SI1260 および SII1296, Solartron Analytical), 高電圧インターフェース (HVI-100, 株式会社東陽テクニカ) およびバイポーラ増幅器 (BOP-1000M, KEPCO, INC.) を基本構成としたシステムを示す。電圧は 500 V を印加し、直径 10 mm の電極を使用して測定した。

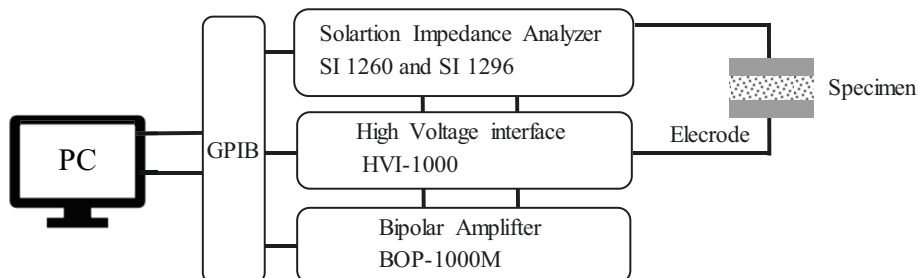


Figure 3-2. Impedance analyzer system.

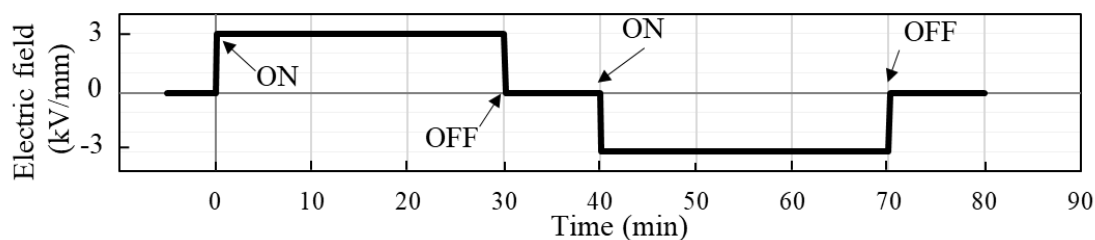
### 3.2.7 表面抵抗率

表面抵抗率は抵抗器計 (Hiresta-UX MCP-HT800, low type "URS", 日東精工アナリティック株式会社) を使用し、電圧 500 V で測定した。

### 3.2.8 屈曲変形

屈曲変形は 2.2.6 節と同様な方法で測定した。また、本章では形態が屈曲変形に及ぼ

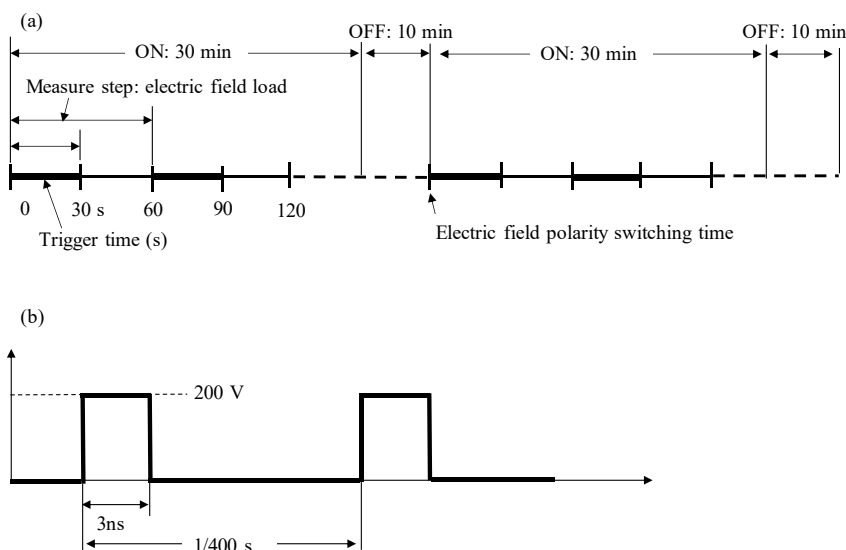
す影響を検討するため、**Figure 3-3** に示す電場極性を反転させた制御方法を使用した。AIR-side 側の電極が  $t = 0$  で陽極になるように電場を印加し、30 min 電場を保った。その後、 $t = 30$  で電場をオフにし、10 min 維持した。 $t = 40$  で AIR-side 側の電極を陰極になるように電場を印可し、30 min 電場を保った。その後、 $t = 70$  で電場をオフにし、10 min 維持した。電場は断らない限り  $\pm 3$  kV/mm を印可した。



**Figure 3-3.** Electric field polarity of AIR-side electrode.

### 3.2.9 空間電荷分布

空間電荷分布測定は屈曲変形測定 of 電場制御と同様な条件で電場極性を反転させて自動測定を行った。**Figure 3-4 (a)** にパルス電圧を重畳する時間であるトリガー時間 (Trigger time) と測定ステップ (Measure step) を示す。測定は 60 s ごとにデータを取得するステップとし、ステップ 60 s は電場を持続し、ステップごとにトリガー時間 30 s の制御を行った。**Figure 3-4 (b)** にパルス条件を示す。パルス電圧は 200 V で  $3 \text{ ns} \times 400 \text{ Hz}$  で印加した。空間電荷分布のグラフは断らない限り、電場印加 30 min 後の空間電荷分布を示した。

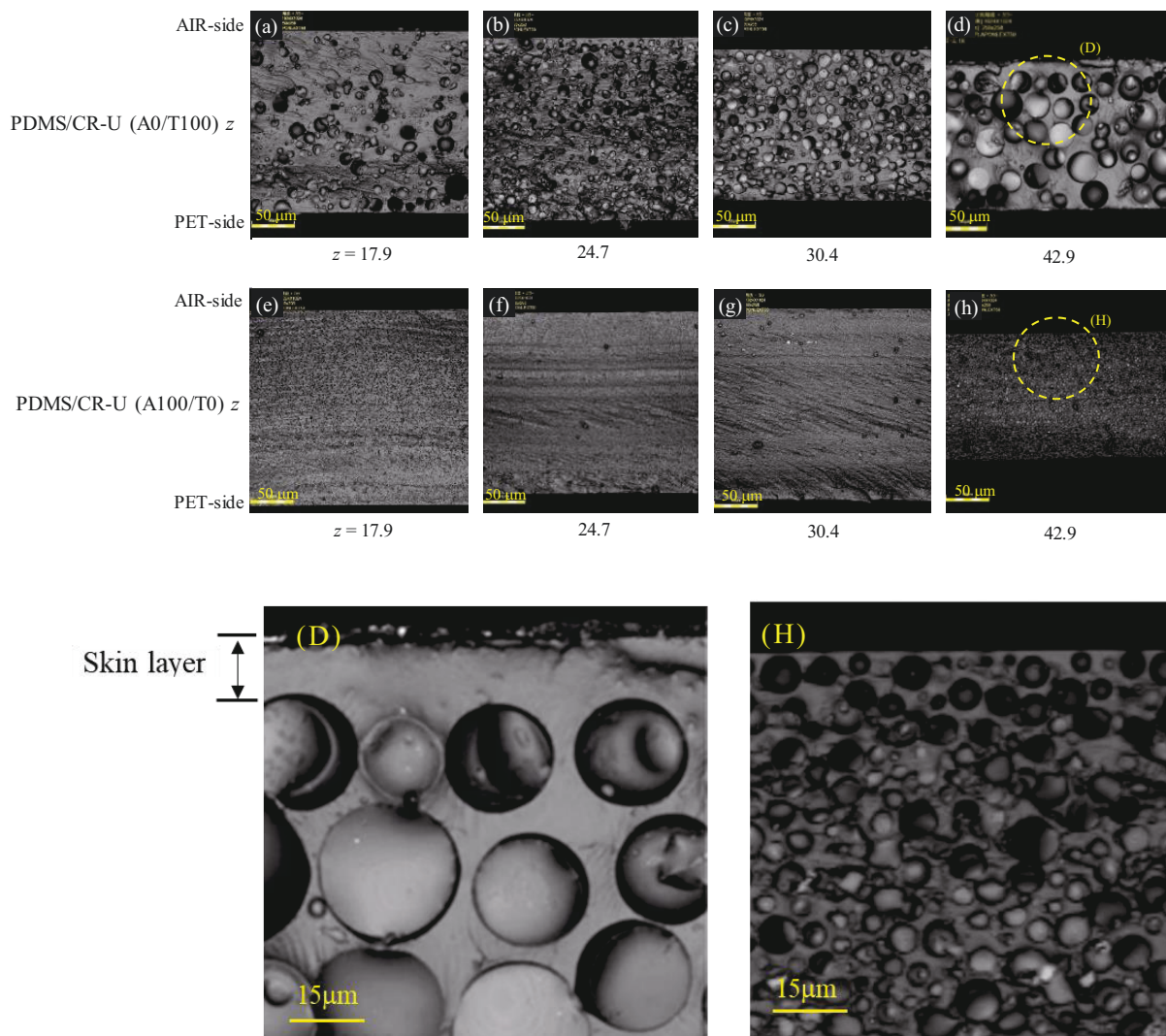


**Figure 3-4.** Space-charge distribution auto measurement: (a) trigger time sequence control and (b) pulse conditions.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 断面構造

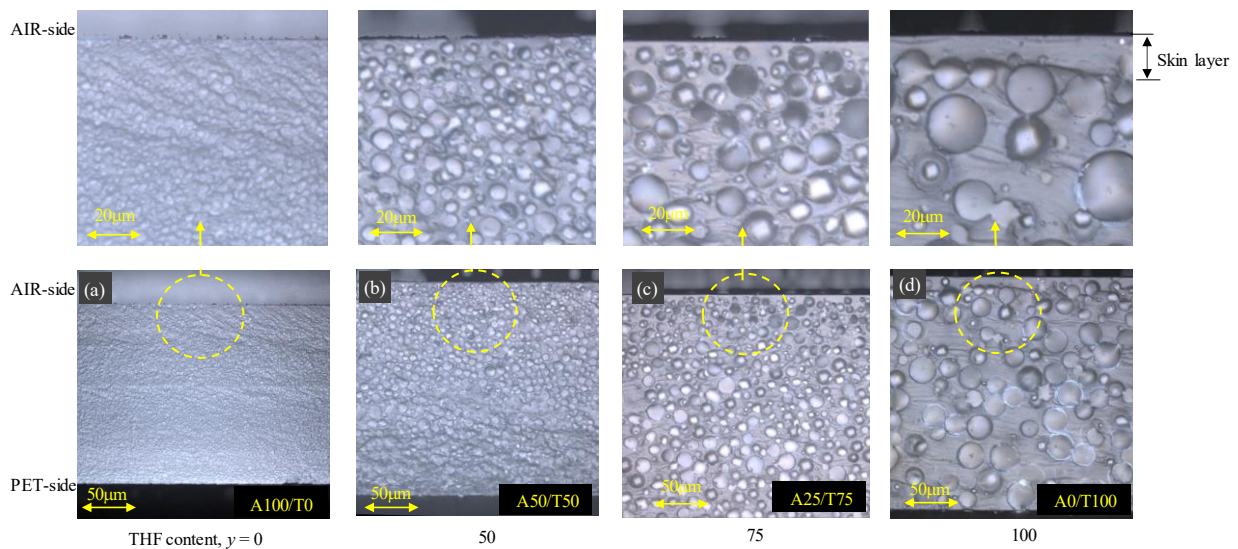
Figure 3-5 に CR-U 含有量を変化させて作製した PDMS/CR-U (A0/T100) 17.9 (a) ~ 42.9 (d) と PDMS/CR-U (A100/T0) 17.9 (e) ~ 42.9 (h) の断面画像を示す。(d) と (h) の AIR-side 側表面近傍の拡大画像を (D) と (H) にそれぞれ示す。PDMS/CR-U 複合体は球状相がマトリックスドメイン中に分散している相分離を示した。



**Figure 3-5.** Cross-sectional images of PDMS/CR-U composites: (a) PDMS/CR-U (A0/T100) 17.9, (b) PDMS/CR-U (A0/T100) 24.7, (c) PDMS/CR-U (A0/T100) 30.4, (d) PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9, (e) PDMS/CR-U (A100/T0) 17.9, (f) PDMS/CR-U (A100/T0) 24.7, (g) PDMS/CR-U (A100/T0) 30.4, (h) PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9, (D) enlarged image in the dashed circle of (d) and (H) enlarged image in the dashed circle of (h).

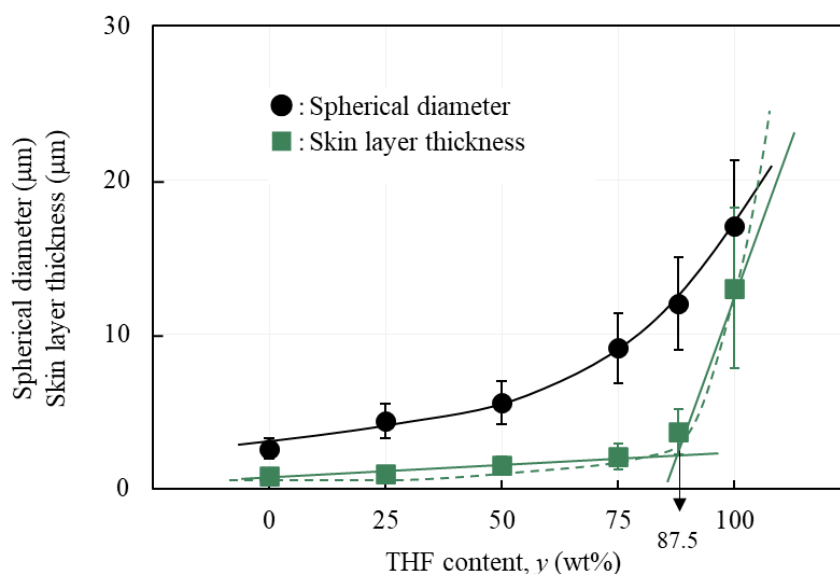
PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  は CR-U 含有量の増加とともに大きな球状相が分散した AIR-side 側にスキン層のある非対称性断面構造を示した。他方, PDMS/CR-U (A100/T0)  $z$  は CR-U 含有量にかかわらず, 小さな球状相が均一に分散したスキン層の無い対称性断面構造を示した。

**Figure 3-6** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の断面画像を示す。各複合体は球状相がマトリックスドメイン中に分散した相分離構造を示し, THF の割合が大きくなるにともない CR-U の球径は大きくなり, AIR-side 側にスキン層が形成された。



**Figure 3-6.** Cross-sectional images of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9. (a) PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9, (b) PDMS/CR-U (A50/T50) 42.9, (c) PDMS/CR-U (A25/T75) 42.9 and (d) PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9.

**Figure 3-7** に断面画像解析によって得られた球径およびスキン層の厚さと THF の割合の関係を示す。THF の割合の増加とともに球径は増加し, スキン層の厚さは THF の割合が 87.5 wt%以上で急激に増加する非対称性断面構造への形態変化を示した。



**Figure 3-7.** THF content dependence of spherical diameter and skin layer thickness.

### 3.3.2 表面組成分析

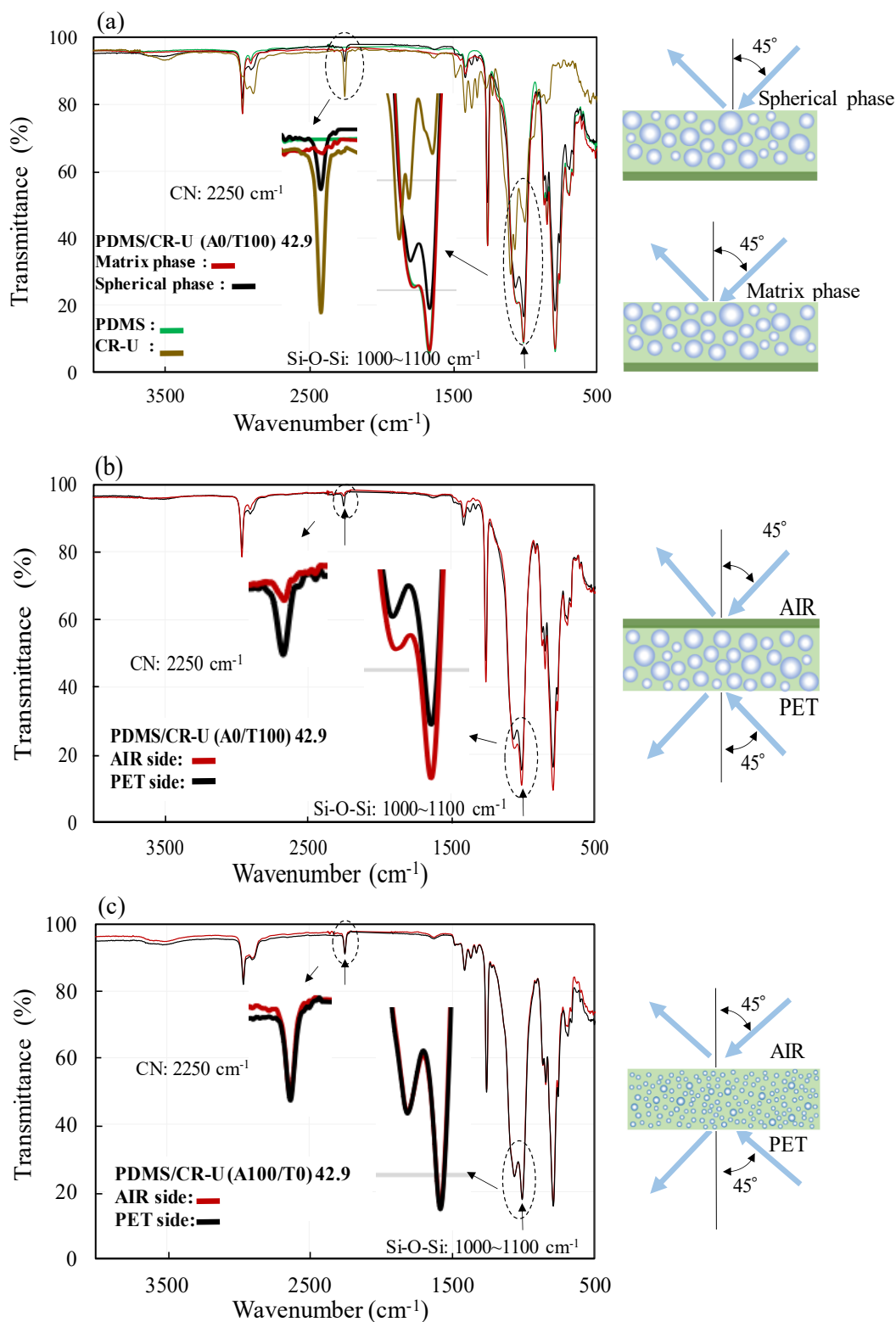
断面構造に著しい差を示した PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 と (A100/T0) 42.9 の表面組成分析を行った。**Figure 3-8** にそれぞれの複合体の ATR/FTIR スペクトルの結果を示す。シロキサン結合 Si-O-Si とシアノ基 -CN 基の特徴的な吸収波長ピークである  $1000 \sim 1100$  と  $2250 \text{ cm}^{-1}$  付近に着目して分析を行った。

**Figure 3-8 (a)** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の連続したマトリックス相と球状相の ATR/FTIR スペクトルを示す。シロキサン結合の吸収は球状相の方がマトリックス相よりもわずかに小さかった。他方、-CN 基の吸収はマトリックス相ではほとんど観察されなかったが球状相では顕著であった。このことから球状相が CR-U であり、マトリックス相はおもに PDMS 成分と考えられる。

**Figure 3-8 (b)** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の AIR-side 側と PET-side 側の ATR/FTIR スペクトルを示す。PET-side 側のシロキサン結合の吸収は AIR-side 側の吸収よりも小さかった。他方、-CN 基の吸収は AIR-side 側では小さいながら観測され、PET-side 側では明瞭に観測された。この結果は、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 が非対称な構造であり、AIR-side 側のスキン層はおもに PDMS 成分であるものの、CR-U 成分も含まれていることを示している。

**Figure 3-8 (c)** に PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 の AIR-side 側と PET-side 側の ATR/FTIR スペクトルを示す。AIR-side 側と PET-side 側の -CN 基とシロキサン結合の吸収スペクトルがそれぞれ一致した。これにより、PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 は対称な構造であると考えられる。



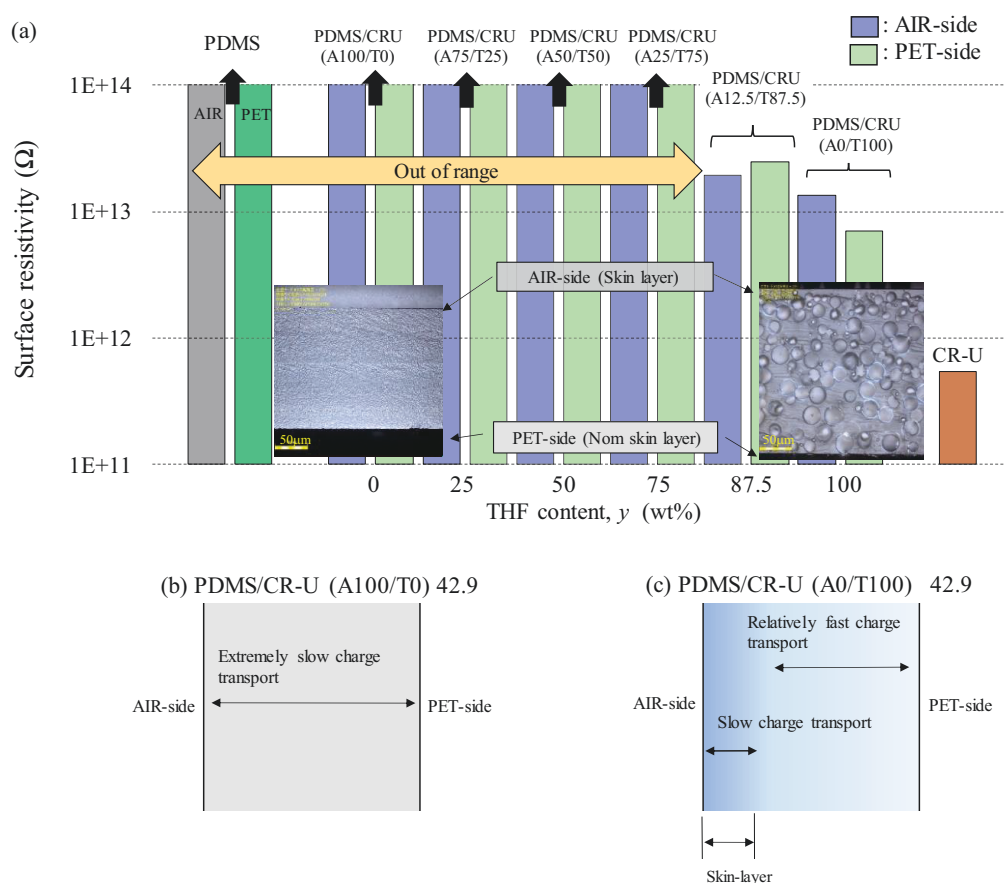


**Figure 3-8.** ATR/FTIR spectra of PDMS, CR-U and PDMS/CR-U composites: (a) spherical phase and continuous matrix phase of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9, (b) AIR-side and PET-side of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 and (c) AIR-side and PET-side of PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9.

### 3.3.3 表面抵抗率

PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の表面抵抗率を測定することにより、断面構造との関係进行调查した。Figure 3-9 (a) に各複合体の AIR-side 側と PET-side 側の表面抵抗率と THF の割合の関係を示す。また、参考値として、CR-U と PDMS エラストマーの表面抵抗率を示した。CR-U の試料は CR-U (T) 溶液を PET フィルム上に注ぎ、四面式フィルムアプリーターで薄く引き伸ばした。複合体の作製条件と同様に室温で 30 min 放置した後、150°C で 30 min 加熱して CR-U/PET フィルムを作製した。AIR-side 側の表面抵抗率を測定し、CR-U の表面抵抗率とした。

ACT の割合が 25 wt%以上の複合体の AIR-side 側と PET-side 側の表面抵抗率は PDMS と同様に測定器の測定限界を超える  $10^{14} \Omega$  以上の高い値を示した。他方、THF の割合が 87.5 wt%以上の複合体の AIR-side 側と PET-side 側の表面抵抗率は  $10^{13} \Omega$  程度を示し、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 は PET-side 側の表面抵抗率は CR-U よりも高く、AIR-side 側より低い値を示した。最終的な表面抵抗率の順序は CR-U < PET-side < AIR-side << PDMS の結果であった。



**Figure 3-9.** Surface resistivity of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9, PDMS and CR-U (a). Schematic diagrams of charge transport: (b) PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 and (c) PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9. Probe type: URS. Voltage condition: 500V x 10 sec.



PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 の AIR-side 側と PET-side 側の表面抵抗率はそれぞれ高い絶縁性を示したことから、CR-U が PDMS に覆われ、高い表面抵抗率を示したものと考えられ、複合体の形態の違いが表面抵抗率に強く影響を及ぼすことを確認した。

**Figure 3-9 (b)** と **(c)** に PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 と (A0/T100) 42.9 の電荷の移送に関する模式図をそれぞれ示す。表面の形態が厚さ方向に等方的に広がるものと考えると、**Figure 3-9 (b)** に示すように、PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 内の電荷の移送速度は表面抵抗率が高い結果から非常に遅いか、電荷の移送がないことが推測される。

他方、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 は **Figure 3-9 (c)** に示すように、PET-side 側の表面抵抗率が AIR-side 側のスキン層の表面抵抗率よりも低いため、PET-side 側から AIR-side 側のスキン層付近まで比較的速い速度で電荷の移送が可能と考えられる。他方、AIR-side 側のスキン層内では電荷の移送は遅いと考えられる。以上の結果から、スキン層と PDMS マトリックスは CR-U 成分を含み、シアノエチル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN) を有する CR-U が電荷担体となり電荷の移送が起きていることが示唆された。

### 3.3.4 PDMS/CR-U 溶液の相分離と形態

THF の割合が 100 wt% で作製した複合体は大球径 CR-U 相と AIR-side 側にスキン層を有した非対称性断面構造を示した。他方、ACT の割合が 100 wt% で作製した複合体は小球径 CR-U 相の均一分散した断面構造を形成した。この構造の大きな差に関して、PDMS と CR-U に対する ACT と THF のそれぞれの混和性を確認した。各材料の混合攪拌後の溶液を試験管に注ぎ、外観変化を観察した。加えて、PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 溶液の混合直後の溶液粘度を測定し、溶液の相分離形成過程を考察した。

#### 3.3.4.1 PDMS/CR-U/溶媒の混和性

各溶液は 3.2.1.1 節と同様な方法で調製した。高い粘性を示す CR-U に対する ACT と THF の混和性は CR-U の 50 wt% 溶液である CR-U (A) と CR-U (T) の溶液をそれぞれ観察した。また、PDMS 溶液に対する ACT と THF の比率は **Tables 3-1** と **3-2** の組成で示した PDMS 溶液/溶媒比=11/8.25 で調製し、PDMS/THF と PDMS/ACT 溶液をそれぞれ準備して観察した。さらに、PDMS/CR-U/溶媒の三者間の混和性を確認するため、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 と (A100/T0) 42.9 の溶液をそれぞれ調製した。溶液の調製後、各溶液を試験管に注ぎ、120 min の外観を観察した結果を **Figure 3-10** に示す。

**Figure 3-10 (a)** と **(b)** に CR-U (T) と CR-U (A) 溶液の外観変化をそれぞれ示す。CR-U (T) と CR-U (A) 溶液は 120 min 透明性を維持した。これは、THF および ACT が CR-U の良溶媒<sup>[3-13]</sup>であることを示している。

**Figure 3-10 (c)** と **(d)** に PDMS/THF と PDMS/ACT 溶液の外観変化をそれぞれ示す。PDMS/THF 溶液は 120 min 透明性を示したが、PDMS/ACT 溶液は混合直後の若干白濁した状態から 60 min 後には明確に 2 相に分離した。

この結果を Hansen によって提案された溶解性パラメータで考察した。溶解性パラメータは凝集エネルギー密度をあらわす物性値であり、ロンドン分散力 ( $\Delta E_d$ )、極性力 ( $\Delta E_p$ ) および水素結合 ( $\Delta E_h$ ) の成分を定量的にあつかうことができる。溶解性パラメータは高分子の混和性評価の凝集・分散挙動の解析にも利用できる。式 (3-3) は溶解性パラメータ  $\delta$  の計算式を示している<sup>[3-14][3-15]</sup>。

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V_m}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h}{V_m}\right)^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad \text{---} \quad (3-3)$$

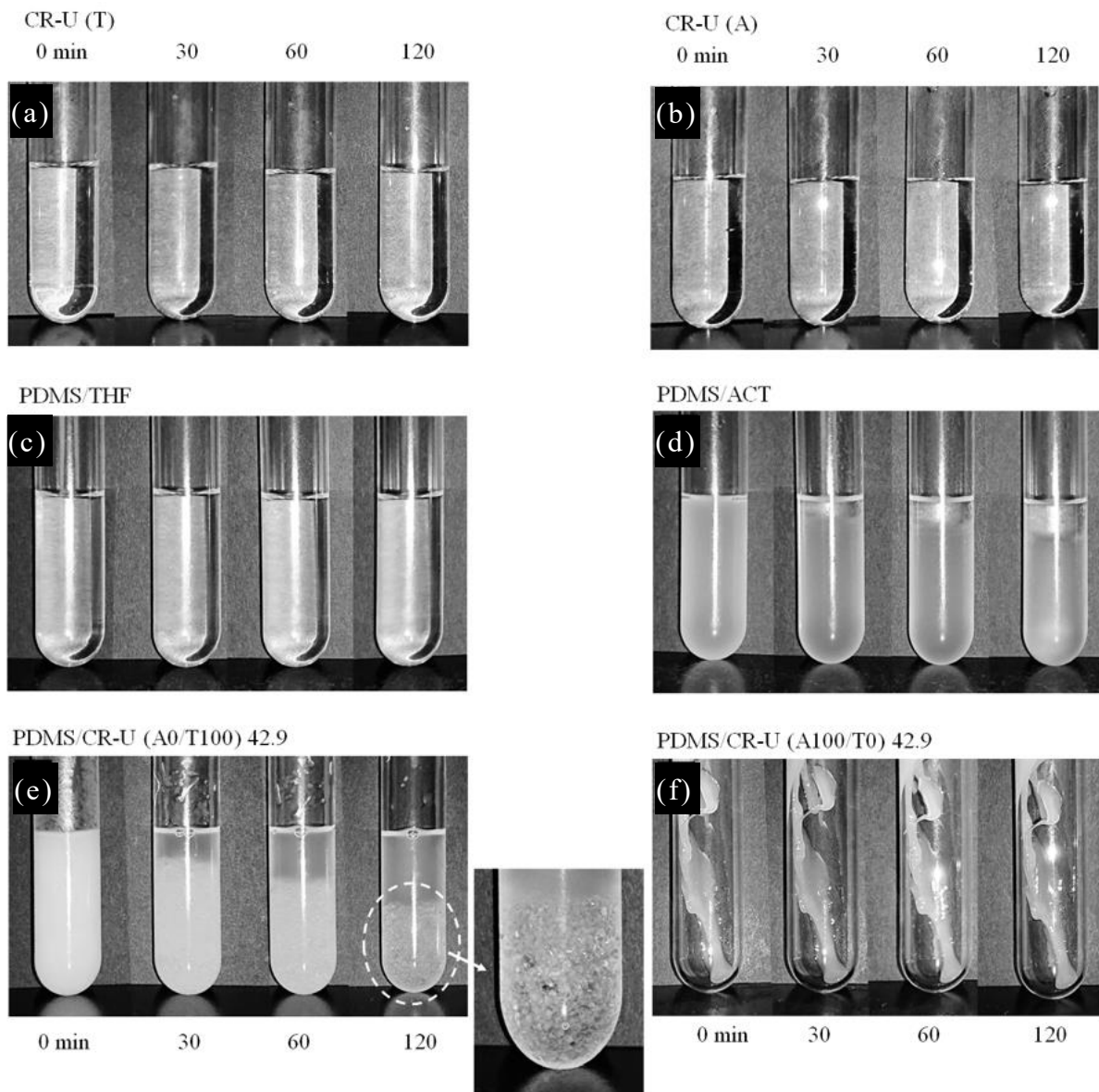
ここで、 $\Delta E$  は全モル蒸発エネルギー (cal/mol) および  $V_m$  はモル体積 (cc/mol) 示す。 $\delta_d$ 、 $\delta_p$  および  $\delta_h$  はそれぞれ分散力、極性力および水素結合成分に由来するパラメータを示す。 $\delta$  の算出にあたって  $\delta_d$ 、 $\delta_p$  および  $\delta_h$  値は Hansen の三次元溶解性パラメータを参考にした<sup>[3-14][3-15]</sup>。計算結果を **Table 3-4** に示す。溶解性パラメータ  $\delta$  は ACT と THF はほぼ同じ値を示したが、 $\delta_p$  値は ACT の方が THF よりも大きな値を示した。PDMS/ACT 溶液が 2 相に分離したのは分子間の極性力に由来する  $\delta_p$  が影響したためではないかと考えられる。

**Table 3-4.** Hansen solubility parameters of solvents.

Solvent	Solubility parameters [(cal/cc) <sup>1/2</sup> ]			
	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
ACT	9.74	7.58	5.1	3.4
THF	9.52	8.22	2.8	3.9

**Figure 3-10 (e)** と **(f)** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 と (A100/T0) 42.9 溶液の外観変化を示す。**Figure 3-8 (e)** に示すように PDMS 溶液に CR-U (T) 溶液を加えた PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 溶液は攪拌直後に濁り、30 min 後には上層は透明で、下

層は白濁した二相に分離した。120 min 後には下層に透明な比較的大きい沈降物が観測された。CR-UとPDMSの密度はそれぞれ  $1.23$  <sup>[3-13]</sup> と  $1.03$  <sup>[3-16]</sup>  $\text{g}/\text{cm}^3$  であることから、CR-U液滴相が沈降したものと考えられる。したがって、上部の透明相はおもにPDMS/THFであり、下部の白濁相はPDMS/CR-U/THFであるとされる。これは疎水性の高いPDMSと-CN基などの親水性官能基を持つCR-Uとは混和性がなく、次第に二相に分離し、CR-Uが凝集したことを示唆している。

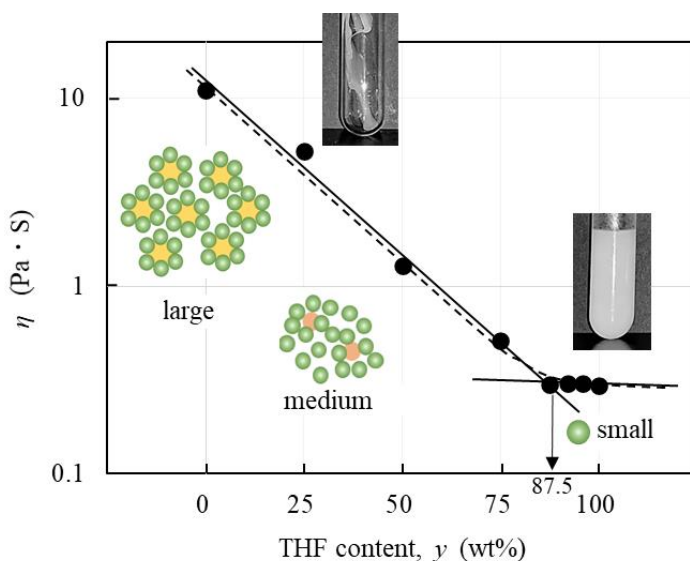


**Figure 3-10.** The solution appearances before curing after mixing. (a) CR-U (T), (b) CR-U (A), (c) PDMS/THF, (d) PDMS/ACT, (e) PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 and (f) PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9.

他方, **Figure 3-10 (f)** に示すように, PDMS 溶液に CR-U (A) 溶液を混合した PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 溶液は混合直後に乳白色になり高粘度を示した。120 min 後も試験管壁に付着した状態を維持し, 溶液の外観はまったく変化しない状態を示した。この結果は, PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 溶液は高粘度のため, キャスト後の PET フィルム上で溶液が放置された状態では溶媒の蒸発が主体的に進行し, CR-U 相の凝集や沈降は起きることなく, 複合体は CR-U が均一に分散した対称性断面構造を形成したと考えられる。以上の結果から, PDMS/CR-U/溶媒の溶液の相分離が複合体の形態に大きく影響を及ぼすことが示唆された。

### 3.3.4.2 PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の溶液粘度

キャスト溶液が相分離した結果に関して, PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の溶液粘度を測定し, 複合体の形態への粘度の影響を考察した。**Figure 3-11** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の溶液粘度と THF の割合の関係を示す。



**Figure 3-11.** Relationship between the viscosity of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 solution and THF content, and schematic diagram of PDMS chain aggregates apparent size.

THF の割合の増加にともない溶液粘度は低下し, THF の割合が 87.5 wt %以上で一定の低粘度を示した。他方, ACT の割合が大きい溶液は高粘度を示した。ACT の割合が大きい溶液では高分子同士の摩擦が大きく高粘度を示し, THF の割合が大きい溶液では高

分子同士の抵抗が減ることから低粘度を示したと考えられる。

この結果は THF の割合の増加にともない CR-U の球径が増大し、THF の割合が 87.5 wt% 以上で、スキン層が大きく増加した結果 (Figure 3-7) と強い関係があり、低粘度化が非対称性断面構造を誘引したものと考えられる。溶液が相分離を示した結果から、高分子溶液の高分子鎖の絡み合いと極性基含有化合物の分散状態が硬化後の形態を支配し、比誘電率、インピーダンス、空間電荷分布などの巨視的な物理値に反映するものと考えられる。

### 3.3.4.3 溶液相分離形成過程と形態の関係

溶液の相分離形成過程と複合体の形態形成の関係について考察した。取りあつかった溶液は高分子濃厚溶液と考えられる。ここで、系に特徴的な長さのスケールを変えたときに、系を記述する式の関数形が変化しないという仮説のスケージング則を利用する。 $y$  が独立変数  $x$  の関数である場合にスケージング則が成り立つとすると、 $y$  と  $x$  の間には式 (3-4) が成立する ( $k, p$  は定数) [3-17]。

$$y = k x^p \quad \text{—————} \quad (3-4)$$

式 (3-4) の比例定数  $k$  を省略して式 (3-5) で示すこともできる。

$$y \propto x^p \quad \text{—————} \quad (3-5)$$

$x$  を  $\lambda x$  としたとき式 (3-4) は

$$y = k (\lambda x)^p = k' x^p \quad (k' = k\lambda^p) \quad \text{—————} \quad (3-6)$$

となり、定数部分以外の関数の形は変わらない。その結果、スケージング則が成り立つと考え、式 (3-5) あるいは式 (3-6) で示すことがある。

PG De Gennes は高濃度の高分子溶液の粘度はポリマー鎖の長さに非常に敏感であり、粘度  $\eta$  はポリマー鎖内のモノマー (ユニット) の数で示される  $N$  とともに増加し、式 (3-7) のようにスケージングされることを実証した [3-18]。

$$\eta \sim N^{m_\eta} \quad \text{—————} \quad (3-7)$$

ここで、 $m_\eta$  は 3.3 ~ 3.5 にスケーリングされる場合が多い。式 (3-7) の関係を本研究に適用すると、 $N$  の変化である PDMS 凝集体の見かけのサイズを  $\eta$  の変化に反映させることができる。したがって、 $m_\eta$  の値に関係なく、 $\eta$  が大きいほど  $N$  も大きくなる。

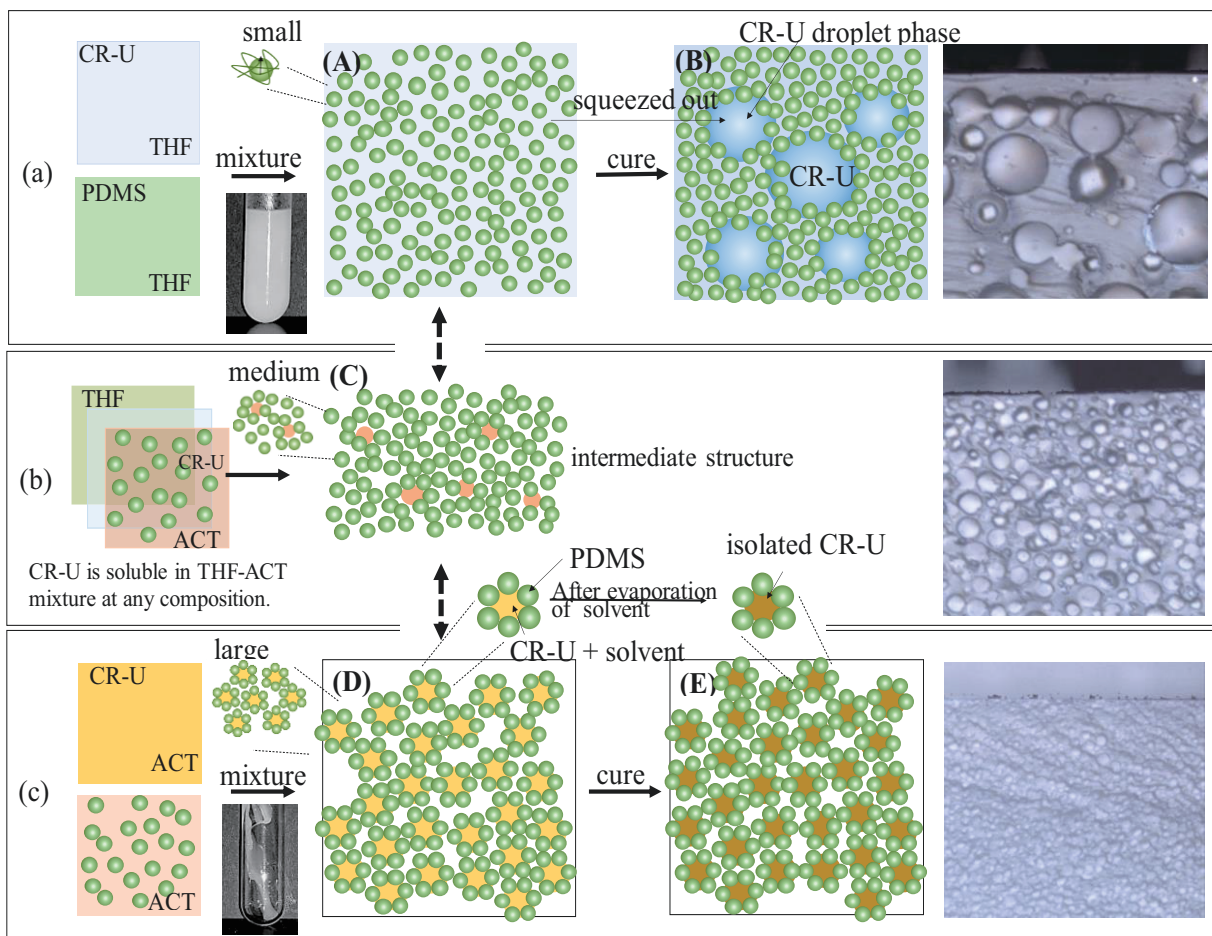
以上の議論から、以下の説明が考えられる。Figure 3-11 のグラフ内に粘度変化と PDMS 凝集体の模式図を示す。THF の割合が 87.5 wt% 以上の低粘度の溶液では、 $\eta$  はある小さな値に達した。言い換えれば、小さな PDMS 鎖の凝集体は CR-U を含む溶液に分散している状態にある。逆に、ACT の割合の増加にともない、見かけのサイズが大きくなり、PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 溶液は混合直後にペースト状のゾルになり、ミセル化によって CR-U 溶液が PDMS 鎖の大きな凝集体に隔離されていると考えられる。

Figure 3-6 の断面画像および Figure 3-7 のグラフから、PDMS/CR-U 複合体の形態はキャスト溶液に使用する溶媒に強く依存する結果が得られた。そこで、キャスト溶液の相分離と複合体の形態の関係をさらに考察した。Figure 3-12 にキャスト溶液の相分離と複合体の形態の模式図を示す。

Figure 3-12 (a) に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 ~ (A12.5/T87.5) 42.9 溶液と硬化後の複合体の模式図を示す。CR-U は THF および ACT と混和性が高いため、CR-U は THF-ACT 溶媒の任意の組成に溶解する。PDMS は THF の割合が大きい溶媒にも溶解するが、PDMS 溶液と CR-U 溶液を混合すると、混合物は即座に不透明な分散液を形成する。小サイズの PDMS 凝集体を有する PDMS 相は THF-ACT の CR-U 溶液に分散され、Figure 3-12 (a) の (A) に示すように、小さい PDMS 凝集体(緑色の球)は移動性が高く、低い粘性を示したと考えられる。PDMS が溶媒の蒸発と三次元架橋の進行とともに凝集すると、CR-U は PDMS 凝集体から徐々に絞り出され、CR-U の液滴相を形成する (B)。前述したが CR-U と PDMS の密度は CR-U の方が大きいため、CR-U 液滴相は放置と硬化プロセス中に沈降し、AIR-side 表面にスキン層を有する非対称性断面構造が形成された。加えて、連続相を形成した PDMS ドメイン中には CR-U が分散し、複合体の表面抵抗率は低い値を示したものと考えられる。

Figure 3-12 (b) は PDMS/CR-U (A50/T50) 42.9 溶液の場合を示している。Figure 3-12 (a) と (c) の中間のケースを示し、Figure 3-12 (b) の (C) では、PDMS 凝集体は中間サイズと考えられる。従って、複合体の形態も中間構造を示し、PDMS 相には CR-U がほとんど含まれておらず、複合材料は (c) と同様に高い絶縁体と考えられる。

Figure 3-12 (c) に PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 ~ (A75/T25) 42.9 溶液と複合材料の模式図を示す。PDMS は ACT との混和性は低く、ACT が豊富な THF 溶媒に分散している状態である。



**Figure 3-12.** Schematic diagram of the phase-separation of the cast solution and the composites: (a) THF rich phase-separation with low resistivity, (b) ACT/THF=50/50 wt% and (c) ACT rich phase-separation with high resistivity.

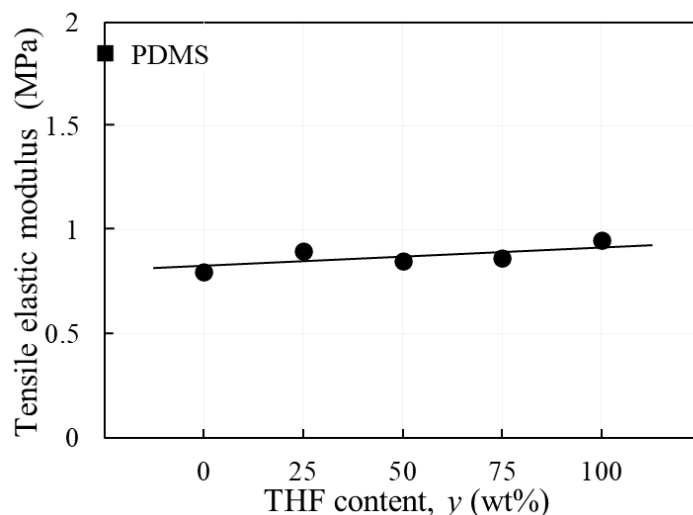
**Figure 3-12 (c)** の **(D)** に示すように、PDMS 溶液と CR-U 溶液を混合した直後に、CR-U は PDMS 凝集体で覆われたペースト状の凝集体を形成し、大きな PDMS 凝集体が疎水性相互作用によって成長することにより、溶液は混合直後に高粘度を示したと考えられる。溶媒の蒸発後、PDMS を硬化させて得られた複合体は **Figure 3-12 (c)** の **(E)** に示すように PDMS で覆われ、分離された細かい CR-U 球が分散した状態であり、PDMS は混合直後に連続相を形成するため、CR-U は PDMS マトリックスに含まれていないと考えられる。

このようにして、ACT の割合が大きい溶媒を用いて作製した複合体は小球径 CR-U が均一に分散した対称性断面構造を示したと考えられる。表面組成分析の結果から CR-U が

存在するものの、表面抵抗率が高い値を示した結果は以上のような過程により生じたものと考えられる。以上の考察から、溶液の相分離と段階的な硬化プロセスにより形成された形態が引張弾性率、比誘電率、空間電荷分布および屈曲変形挙動に影響するものと示唆される。

### 3.3.5 引張弾性率

**Figure 3-13** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 複合体の引張弾性率と THF の割合の関係を示す。引張弾性率は THF の割合の増加とともに、ごくわずかに増加した。溶媒を使用せずに調製した PDMS の引張弾性率は 1.8 MPa を示した。PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の引張弾性率は、ほぼ 1 MPa であり、十分な機械的強度を示すことが確認された。



**Figure 3-13.** THF content dependence of tensile elastic modulus of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9.

### 3.3.6 比誘電率と誘電緩和

**Figure 3-14** に各複合体の 500V 電圧下における比誘電率を示す。**Figure 3-14 (a)** に PDMS/CR-U (A0/T100) z, (A100/T0) 42.9 および PDMS の比誘電率と周波数の関係を示す。PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の比誘電率は 0.5 Hz あたりから急激に増加し、0.1 Hz では 100 に近い値を示した。それ以外の複合体は低周波領域での比誘電率の急激な増加を示さなかった。PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の内部では低周波領域で電荷の移送による分極が大きく誘引されたことを示している。この現象は可塑化 PVC ゲルなどでも



観測されており、巨大な誘電率が電場応答性へ大きく影響を与えていると報告されている[3-19]-[3-21]。

Figure 3-14 (b) に PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  と (A100/T0)  $z$  の 1Hz における比誘電率の CR-U 含有量との関係を示す。複合体の比誘電率は CR-U 含有量の増加とともに増加し、THF で作製した複合体の方が ACT で作製した複合体よりも比誘電率は高い値を示した。

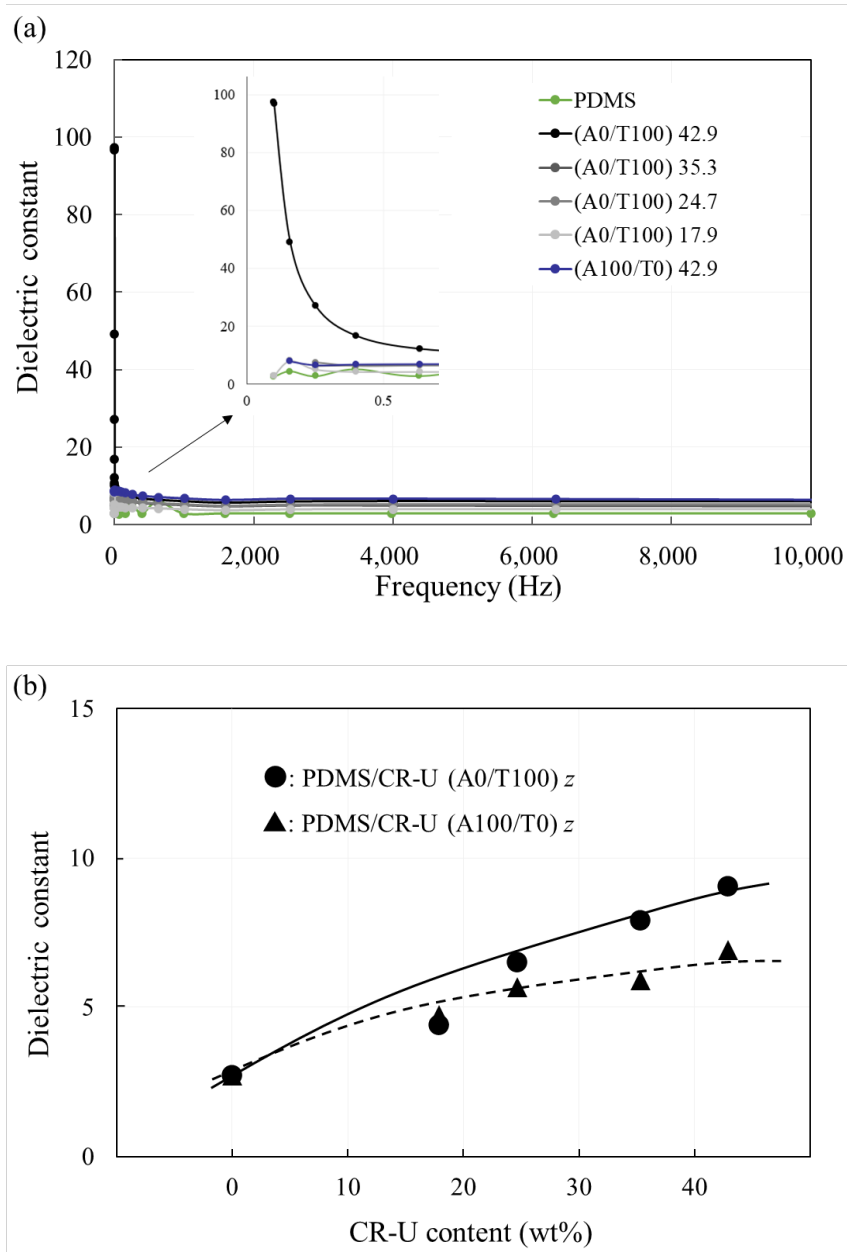
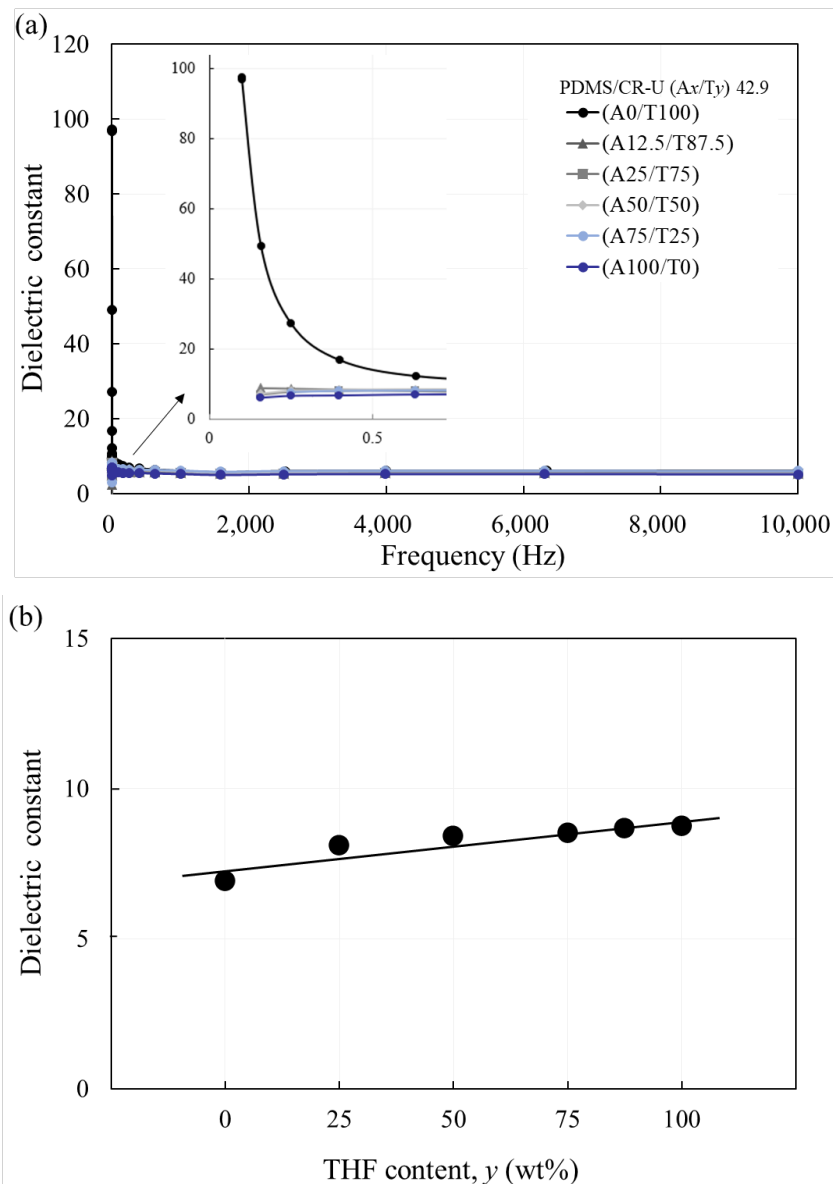


Figure 3-14. Dielectric constant of PDMS/CR-U composites under 500V: (a) frequency dependence of dielectric constant and (b) CR-U content dependence of dielectric constant at 1 Hz.

**Figure 3-15 (a)** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の比誘電率と周波数の関係を示す。THF の割合が 100 wt% の複合体の比誘電率は低周波になるに従い大きく増加した。そのほかの複合体の比誘電率は低周波領域での比誘電率の著しい増加はみられなかった。

**Figure 3-15 (b)** に 1 Hz における比誘電率と THF の割合の関係を示す。THF の割合の増加とともに比誘電率は直線的な増加を示した。THF の割合の増加が複合体内の分極を誘引し、逆に、ACT は複合体の分極を抑制することを確認した。



**Figure 3-15.** Dielectric constant of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 under 500V: (a) frequency dependence of dielectric constant and (b) THF content dependence of dielectric constant at 1 Hz.

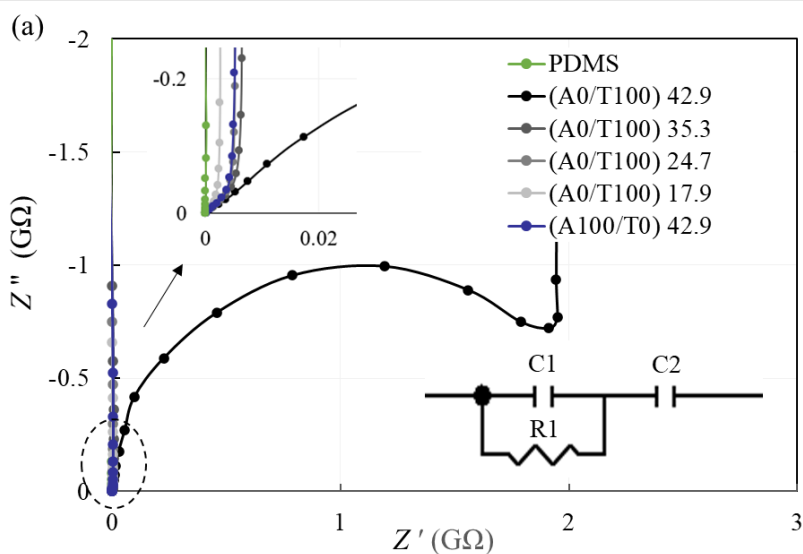
### 3.3.7 インピーダンスと静電容量

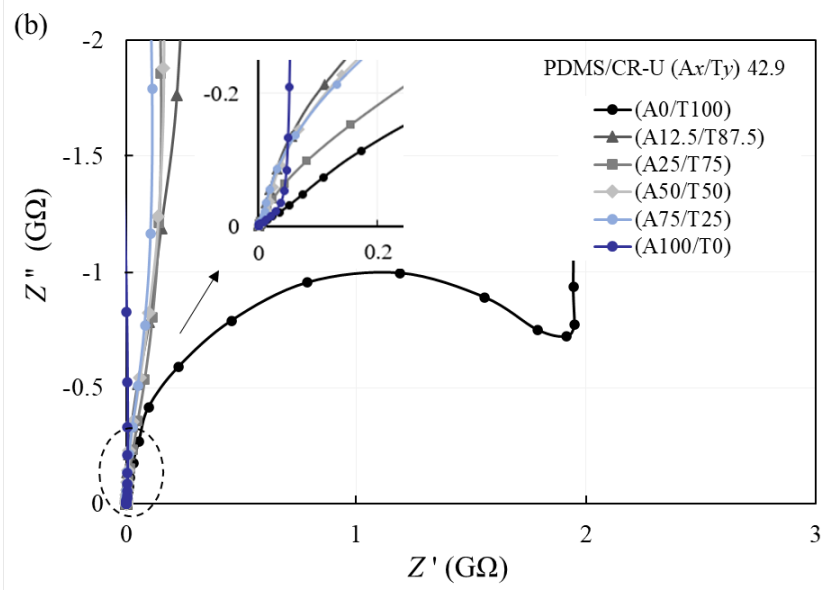
インピーダンスを複素平面でプロットし、実部と虚部を横軸と縦軸に表示した Cole-Cole プロットを解析した。Figure 3-16 に PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  と (Ax/Ty) 42.9 の 3 kV/mm の電場下の Cole-Cole プロットを示す。縦軸の虚数部  $Z''$  はインピーダンスの容量成分を示し、横軸実数部  $Z'$  は抵抗成分を示している。Figure 3-16 (a) に示すように、PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  は CR-U 含有量の増加にともない、立ち上がり曲線は虚数部  $Z''$  (縦軸) から、わずかに離れる曲線を示し、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の Cole-Cole プロットは半円形を示した。等価回路解析では抵抗とコンデンサーの並列回路とコンデンサーの直列回路で良好なフィッティングが得られた。PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 以外の Cole-Cole プロットは  $Z''$  に沿って急激に立ち上がる特徴的なコンデンサー特性を示した。

この Cole-Cole プロットで示される特性は PVC/可塑化ゲル<sup>[3-22]</sup>、熱可塑性ポリウレタン/ジブチルアジペート<sup>[3-23]</sup>、PDMS/イオン液体ゲル<sup>[3-12]</sup> などでも報告されており、アクチュエータ材料の内部の電気的特性を評価する上で重要である。

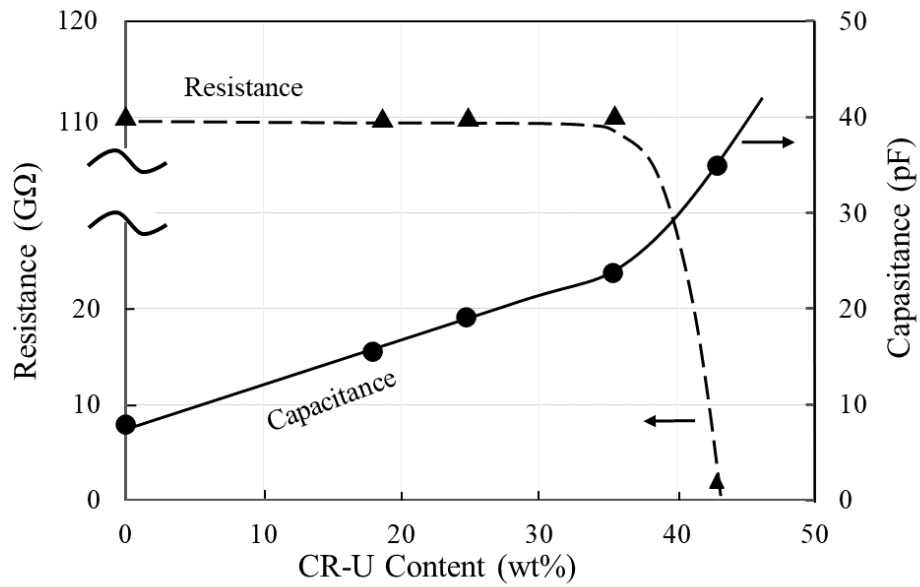
Figure 3-16 (b) に示すように、PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の Cole-Cole プロットは THF の割合の増加とともに曲線は虚数部  $Z''$  (縦軸) からわずかに離れ、徐々に半円形の傾きに近づく傾向を示したが、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 以外は明確な半円形を示さなかった。

Figure 3-17 に Figure 3-16 (a) の等価回路解析で得られた PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  の抵抗値と静電容量の CR-U 含有量依存性を示す。CR-U 含有量 42.9 wt% で急激に抵抗値が低下し、CR-U 含有量の増加とともに静電容量が増加した。この結果は、CR-U 含有量の増加とともに試料内部の分極が誘引されたものと考えられる。



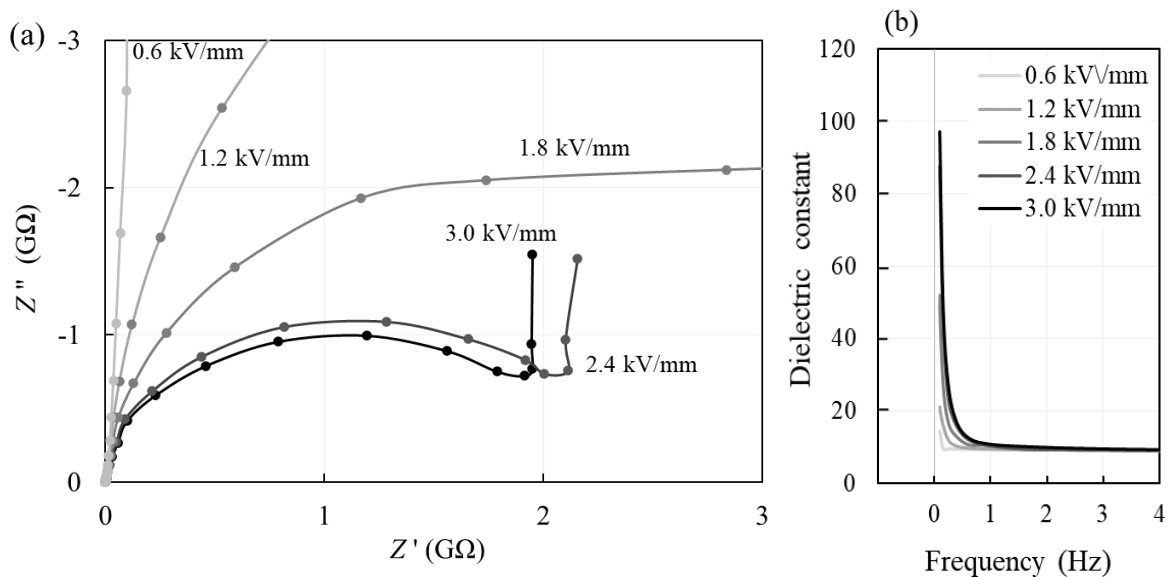


**Figure 3-16.** Cole-Cole plots of PDMS/CR-U composites: (a) PDMS/CR-U (A/T100)  $z$  and (b) PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9.



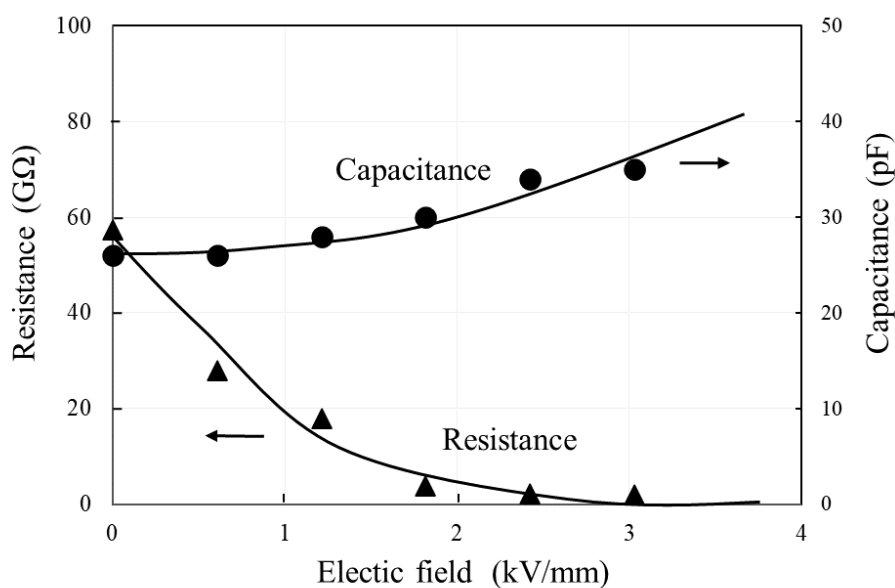
**Figure 3-17.** CR-U content dependence of resistance and capacitance.

**Figure 3-18 (a)** と **(b)** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の Cole-Cole プロットと比誘電率の電場依存性をそれぞれ示す。Cole-Cole プロットは電場が 2.4 kV/mm 以上で半円形を示し、比誘電率は電場の増加とともに低周波領域で急激な上昇を示した。



**Figure 3-18.** Electric field dependence of PDMS/CR-U(A0/T100) 42.9 Cole-Cole plots (a) and relationship between the dielectric constant and frequency (b).

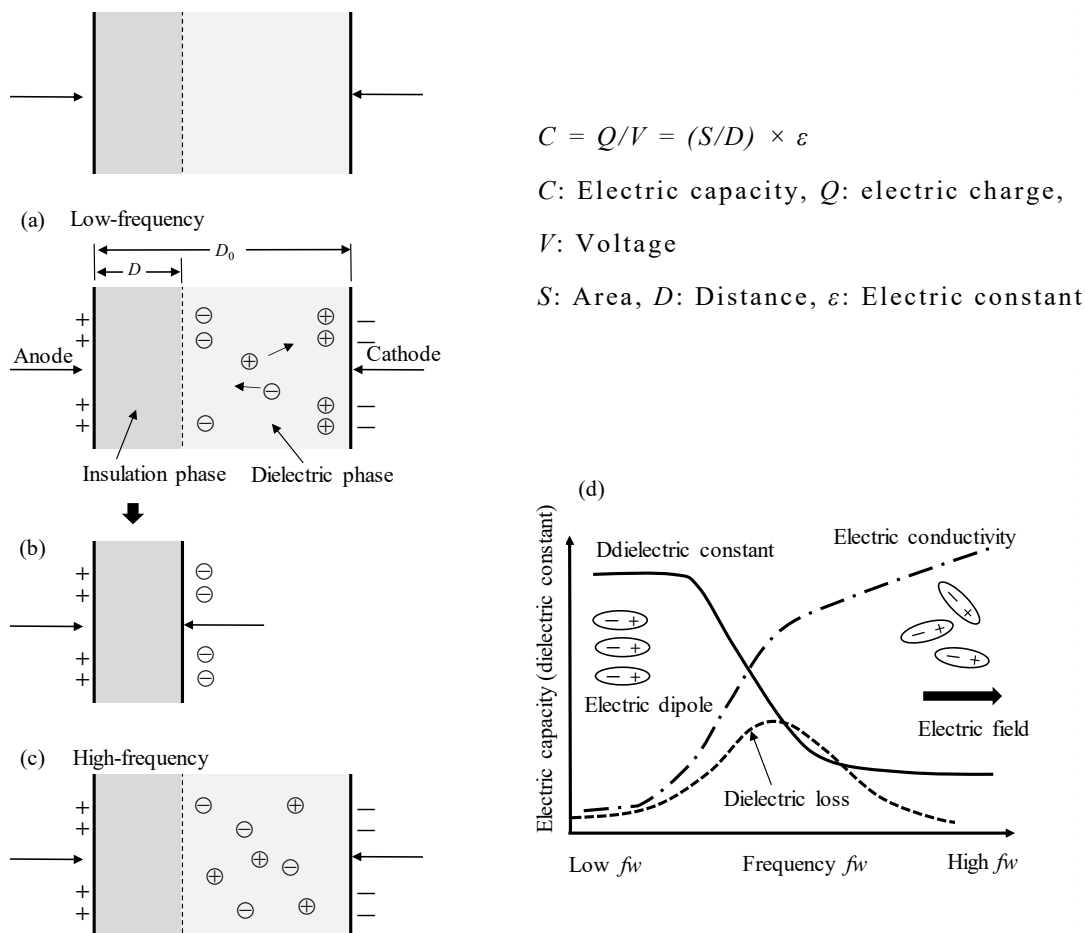
**Figure 3-19** に抵抗値と静電容量の電場依存性を示す。電場の増加とともに抵抗値が低下し、静電容量が増加した。この結果から、電場の増加とともに電荷の移送による分極が進んだものと考えられる。



**Figure 3-19.** Electric field dependence of resistance and capacitance.

直流電場に近い低周波で、誘電率と電気容量が増加する現象は次のように考えられる。

**Figure 3-20** に 2 枚の電極間(間隔  $D_0$ ) に絶縁相と誘電相が挟まれたコンデンサーの交流電場における電荷の移送状態の模式図を示す。**Figure 3-20 (a)** は低周波の電場が印加された状態を示す。正電荷  $\oplus$  と負電荷  $\ominus$  はそれぞれ陰極と陽極方向に自由に動き、絶縁相のある陽極側には絶縁相の厚さ(間隔  $D$ ) を隔てて負電荷  $\ominus$  が並び、陰極側には正電荷  $\oplus$  が並ぶ電荷の偏りが誘起される。巨視的にみれば、あたかも間隔が狭まったように相対して並ぶコンデンサーの振る舞いをし、電荷を蓄える能力である誘電率と電気容量が大きくなり、電気伝導度は小さくなる(**Figure 3-20 (b)** 参照)。他方、**Figure 3-20 (c)** に示す高周波領域では正電荷  $\oplus$  と負電荷  $\ominus$  は早い電場変化に追従できないため、誘電率と電気容量が小さくなり、同時に電気伝導度は増加する。誘電損失のピークを示す誘電緩和の現象を示す場合もある(**Figure 3-20 (d)** 参照)。



**Figure 3-20.** Charge transport of insulation phase/dielectric phase and electric properties in alternating current field: (a) and (b) low-frequency, (c) high-frequency and (d) electric properties <sup>[3-5]</sup> [3-16].

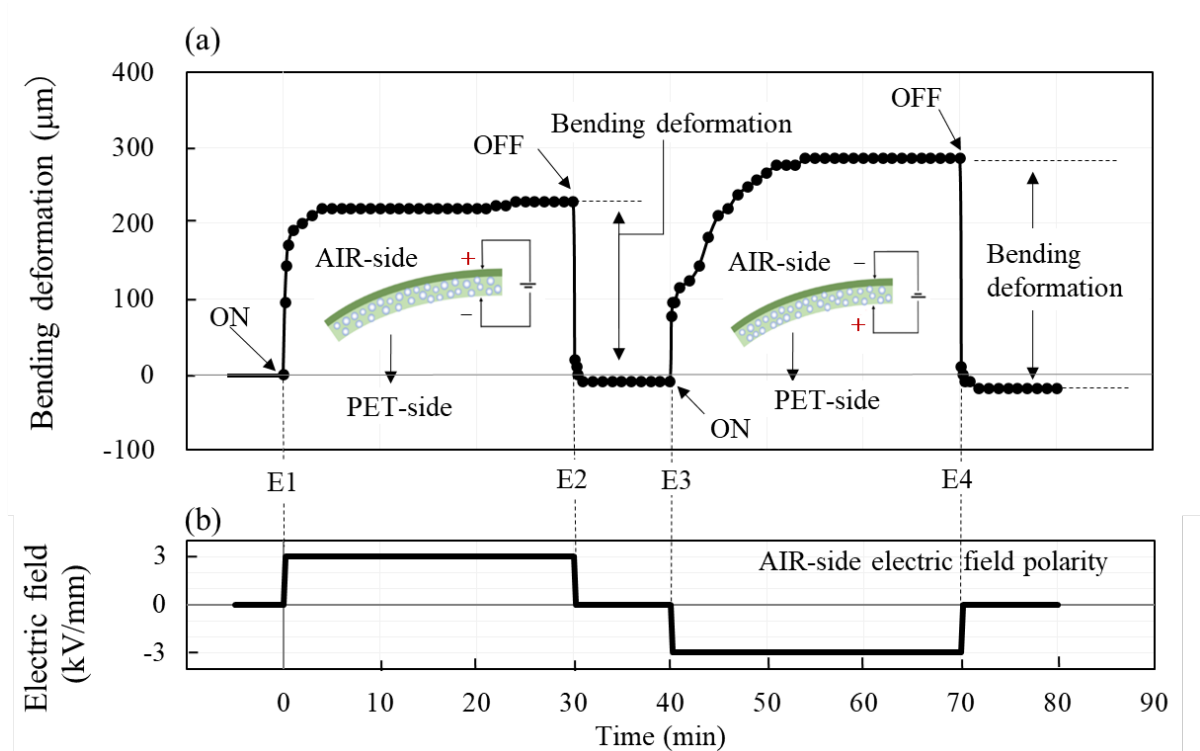
### 3.3.8 屈曲変形挙動

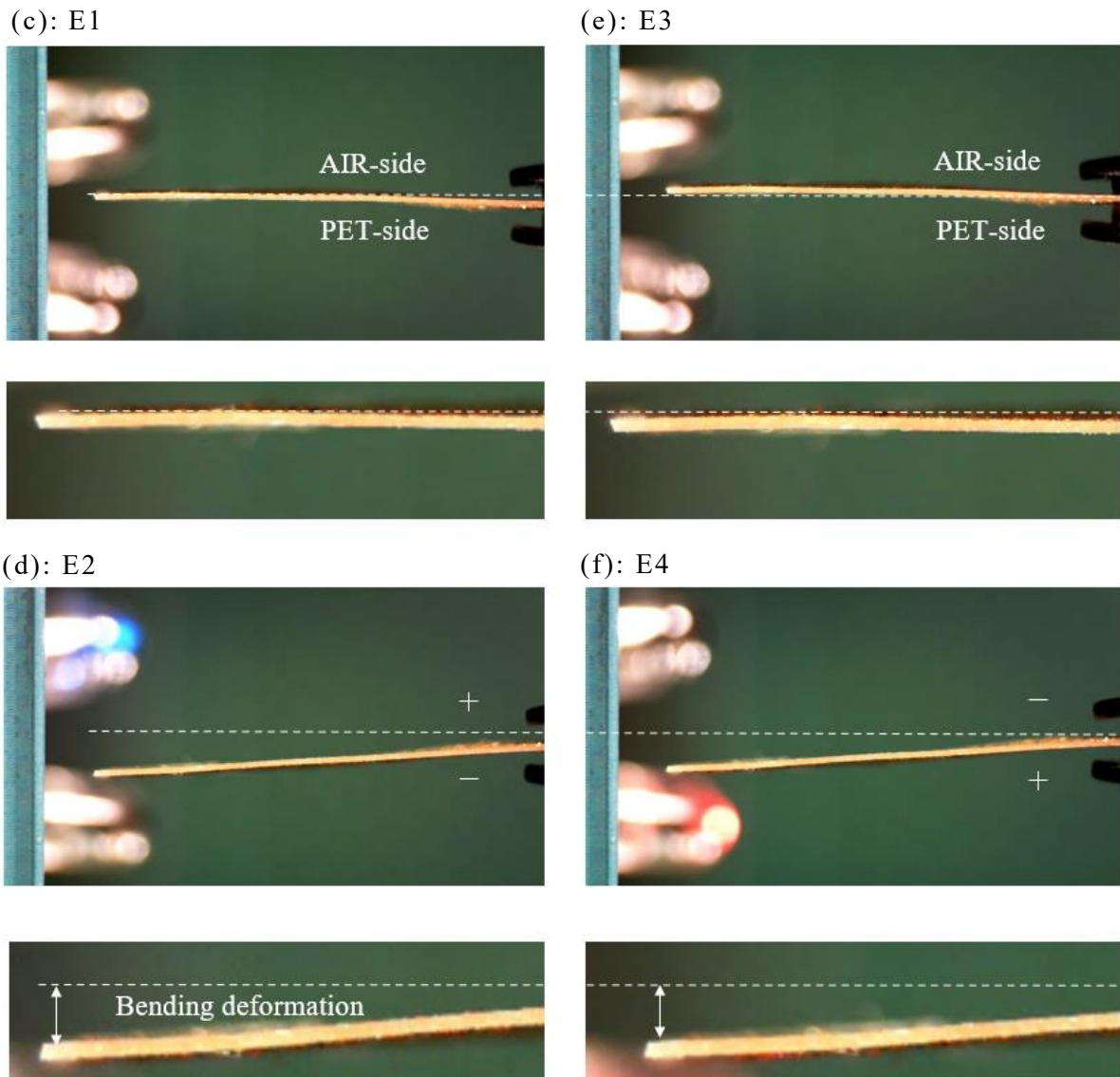
#### 3.3.8.1 屈曲変形の時間変化

Figure 3-21 (a) と (b) に  $\pm 3$  kV/mm の電場下における PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の屈曲変形の時間変化と電場の制御をそれぞれ示す。ここで、(a) に示す Y 軸の正の値は PET-side 側方向に屈曲変形したことを示している。

屈曲変形は AIR-side 側の電極を陽極にした場合、 $t = 0$  (E1) で  $+3$  kV/mm の電場を印加すると、直ちに大きく PET-side 側(陰極)方向に変形し、時間とともに定常状態を示した。 $t = 30$  (E2)で電場をオフにすると変形は瞬時に減少し、数分で元の状態に戻った。 $t = 40$  (E3) で AIR-side 側の電極を陰極にして  $-3$  kV/mm の電場を印可した場合、 $+3$  kV/mm の電場を印加したときと同じように屈曲変形は PET-side 側(陽極)へ徐々に増加し、55 min 後には定常状態に達した。 $t = 70$  (E4) の電場オフ後は瞬時に変形は減少し、元の状態に戻る挙動を示した。このように、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の屈曲変形は電場極性にかかわらず、PET-side 側方向に変形する特異的な挙動を示した。ここで、電場  $\pm 3$  kV/mm の印加 30 min 後と電場オフ後の変形量の差を屈曲変形 (Bending deformation) とした。

また、Figure 3-21 (c), (d), (e) および (f) に Figure 3-21 (a) で示した E1, E2, E3 および E4 の直前の状態をそれぞれ示す。青と赤色 LED の点灯側はそれぞれ AIR-side 側と PET-side 側の電極が陽極であることを示している。Figure 3-21 (d) と (F) は電場極性にかかわらず、PET-side 側に変形したことを示す画像である。





**Figure 3-21.** Bending deformation of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9: (a) Temporal changes of bending deformation and (b) electric field polarity of AIR-side electrode. Bending deformation images just before measurement time E1-E4: (c) E1, (d) E2, (e) E3 and (f) E4. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

電場極性にかかわらず、電場印加直後から PET-side 側方向に屈曲変形する現象はポリウレタンエラストマーなどで観測されるメモリー効果の可能性が考えられる。特徴的なメモリー効果の屈曲変形挙動を示したフルオロアルキル基変性シリコンオイル含有複合体 PDMS/FL 40.1 の例を **Figure 3-22** に示す。**Figure 3-22 (a)** 内の破線円内に示すように、メモリー効果は  $t = 40$  で極性を反転した直後 (**E3**) に極性を反転する前の変形方向と同じ方向に いったん変形し、その後は徐々に逆の方向に変形する現象である。この現象は解明されていないが、エラストマーの高次構造に由来すると言われている<sup>[3-24]-[3-26]</sup>。

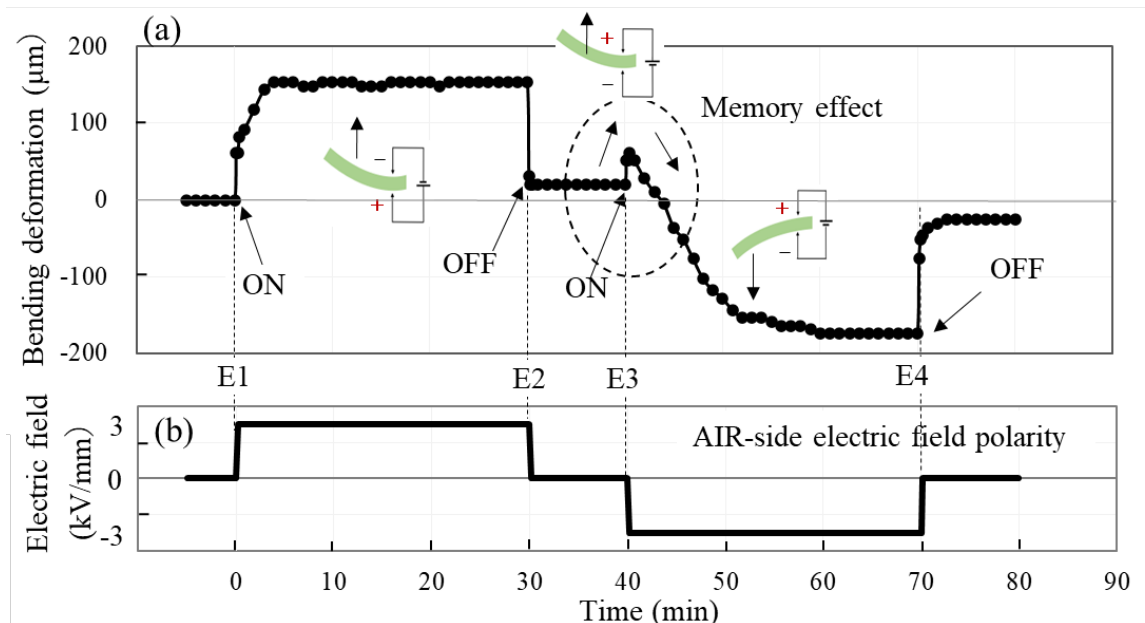


PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の極性の反転後に反転前と同じ方向に変形する挙動から、この複合体には強いメモリー効果の可能性があると考えられる。この挙動がメモリー効果かどうかを確認するため、極性の反転後に電場を 120 min 印加した場合と電場極性を繰り返し反転させた場合の屈曲変形の結果を **Figure 3-23** に示す。**Figure 3-23 (a)** に 900 min にわたる変形挙動の結果を示し、**Figure 3-23 (c)** に電場の印加とオフを繰り返した場合の **Figure 3-23 (a)** 内の破線円 M3 と M4 の拡大図を示す。**Figure 3-23 (b)** と **(d)** は AIR-side 側電極の電場を示す。

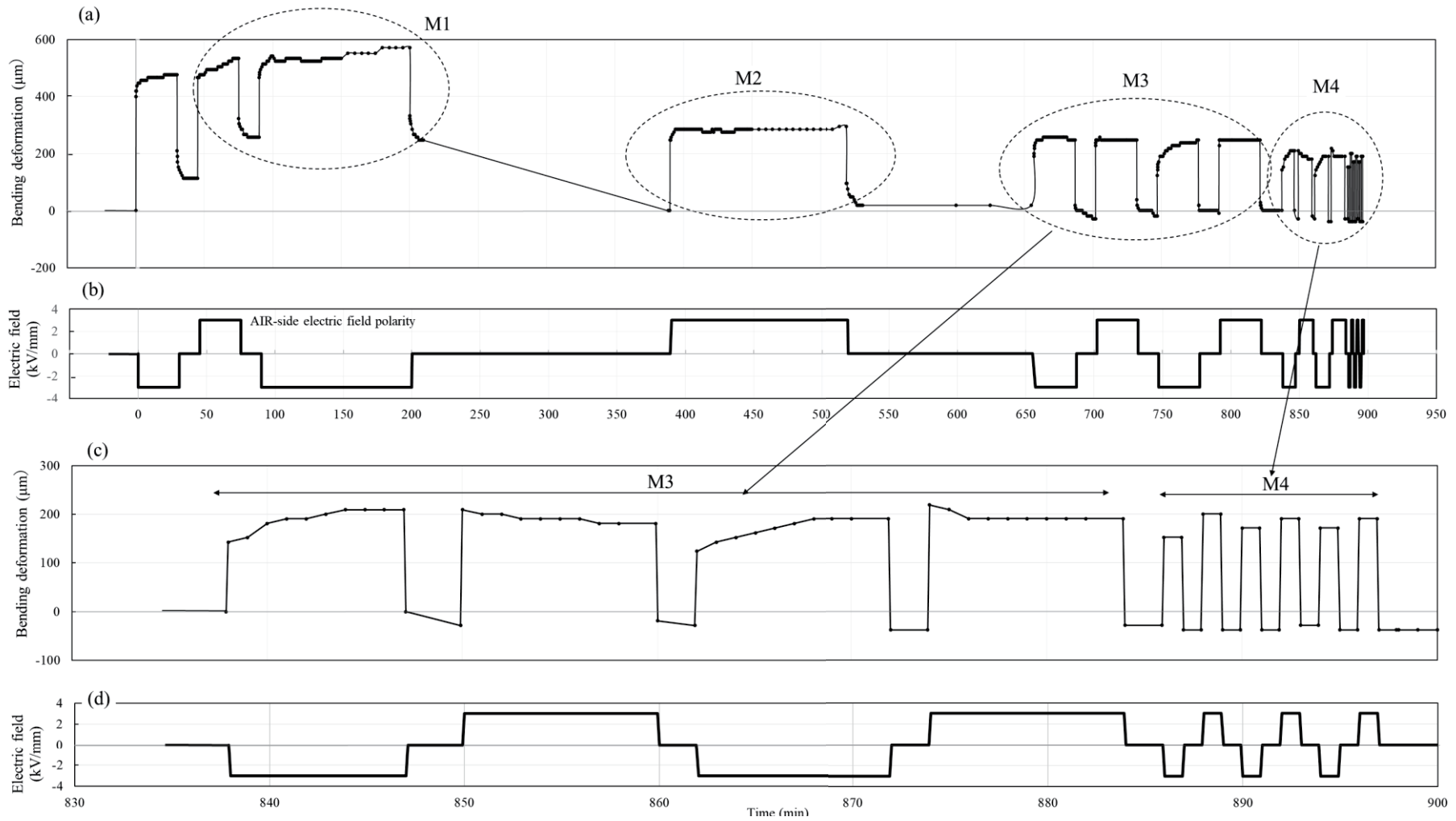
**Figure 3-23 (a)** で示した M1 は AIR-side 側の電極を陽極にして 30 min 電場を印可し、10 min の電場オフ後、極性を陰極に反転させて 120 min 電場を印加したときの屈曲変形を示している。また、M2 には M1 後の電場オフ 180 min 後に、極性を陰極から陽極に反転させたときの 120 min の屈曲変形を示す。両者ともに 120 min の屈曲変形は電場印加直後から増加する一定値を示し、変形は PET-side 側方向に保持された。

**Figure 3-23 (c)** に示すように、数回にわたり電場が反転したにもかかわらず、電場の反転直後での変形は俊敏に PET-side 側方向への一方向に変形した。

以上の結果から、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電場極性にかかわらず、同一方向に屈曲変形した挙動はメモリー効果ではないと考えられる。



**Figure 3-22.** Memory effect of PDMS/FL 40.1: (a) bending deformation and (b) electric field polarity control of AIR-side electrode. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.



**Figure 3-23.** Long-term temporal changes of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 bending deformation: (a) 15 hours measurement, (b) and (d) electric field polarity control of AIR-side electrode and (c) enlarged view of dashed circles M3 and M4.

### 3.3.8.2 CR-U 含有量依存性

Figure 3-24 に PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  と (A100/T0)  $z$  の AIR-side 側の電極を陽極と陰極にした場合の  $\pm 3$  kV/mm の電場下における屈曲変形と CR-U 含有量の関係をそれぞれ示す。PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  の屈曲変形は CR-U 含有量の増加とともにわずかに増加し、CR-U 42.9 wt% では電場極性にかかわらず、PET-side 側に大きく屈曲変形した。他方、PDMS/CR-U (A100/T0)  $z$  の屈曲変形は CR-U 含有量に依存せず非常に小さい値を示した。

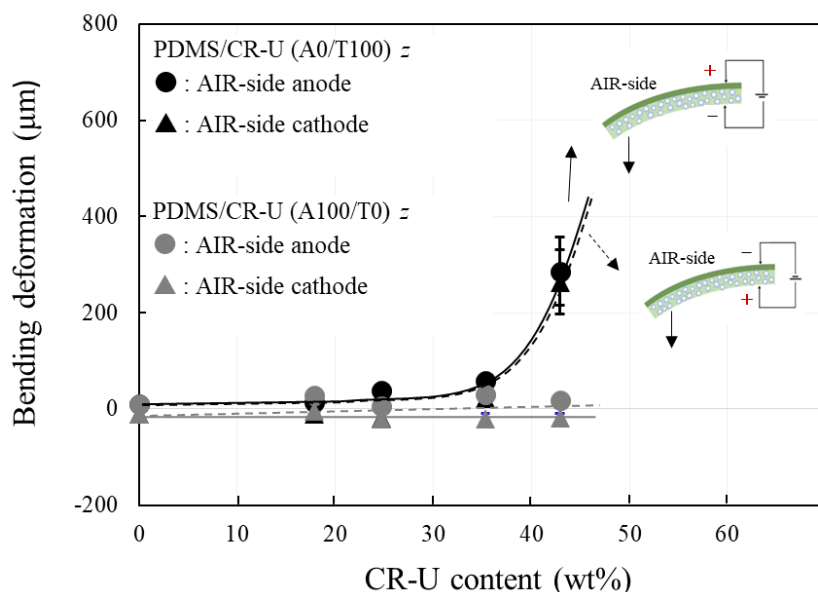
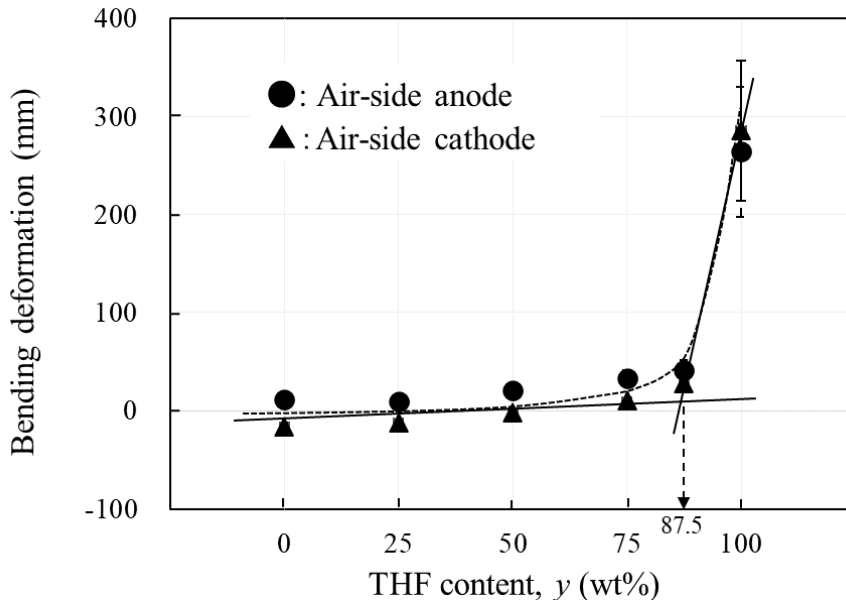


Figure 3-24. Relationship between the bending deformation of PDMS composites and CR-U content. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

### 3.3.8.3 THF の割合の影響

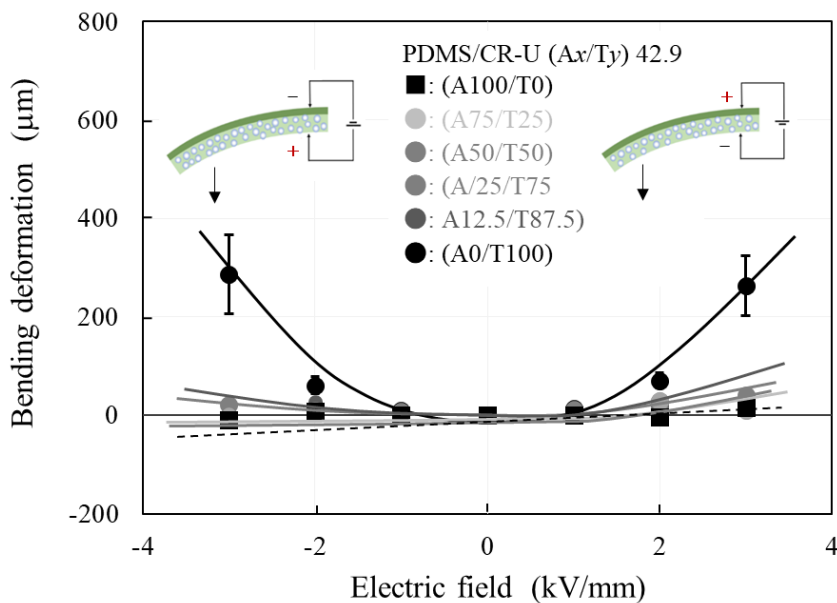
Figure 3-25 に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の AIR-side 側の電極を陽極と陰極にした場合の  $\pm 3$  kV/mm の電場下における屈曲変形と THF の割合の関係をそれぞれ示す。屈曲変形は THF の割合の増加とともに増加し、割合が 87.5 wt% を超えるあたりから電場極性にかかわらず、PET-side 側 (非スキン層側) に屈曲変形した。他方、ACT の割合が大きくなるにともない屈曲変形が抑制された。この結果は Figure 3-7 に示した THF の割合が 87.5 wt% 以上で CR-U 相の球径が増大し、急激にスキン層の厚さが増加した結果と強く関連しており、複合体の非対称性断面構造が特異的な屈曲変形挙動を誘引したと考えられる。



**Figure 3-25.** THF content dependence of bending deformation of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

### 3.3.8.4 電場の影響

**Figure 3-26** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の屈曲変形と電場の関係を示す。THF の割合が 87.5 wt%以上の溶液で作製した複合体は電場極性にかかわらず、電場の増加とともに PET-side 側への屈曲変形を示した。他方、ACT の割合が大きい複合体の屈曲変形は電場の増加にかかわらず小さかった。



**Figure 3-26.** Relationship between the bending deformation of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 and electric field.

### 3.3.9 空間電荷分布

#### 3.3.9.1 CR-U 含有量依存性

Figure 3-27 (a) と (b) に PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  の AIR-side 側の電極を陽極にした場合の空間電荷分布と PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電荷蓄積分布状態の模式図をそれぞれ示す。グラフは屈曲変形の測定と同様に電場印加 30 min 後の空間電荷分布を示す。PDMS/CR-U (A0/T100) 35.3 ~ 42.9 は陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷: 黒色斜線)が認められた。他方, 陰極/試料界面付近の試料内部に, ごく少量のヘテロ電荷蓄積(正電荷)が認められるものの, PDMS/CR-U (A0/T100) 35.3 ~ 42.9 は非対称性空間電荷分布を示した。

以上の結果から, PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の空間電荷分布は陽極/試料界面付近の試料内部に負電荷 $\ominus$ が蓄積した分布状態と考えられる。

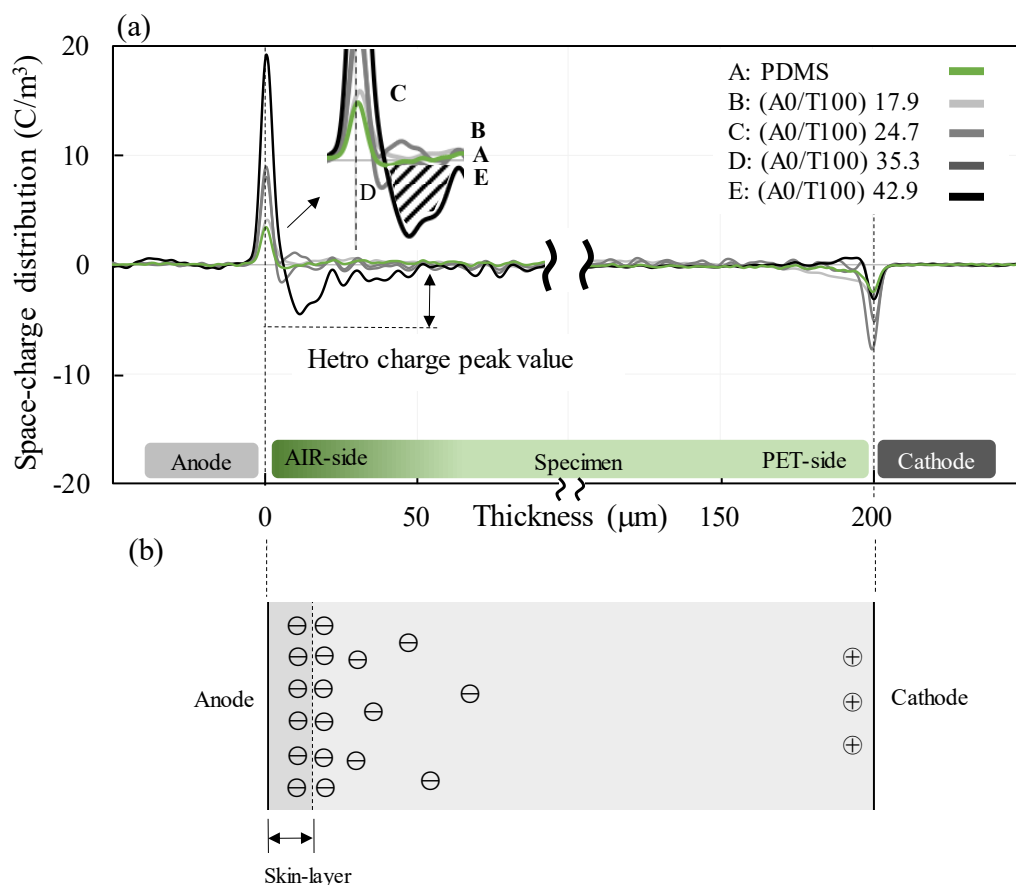
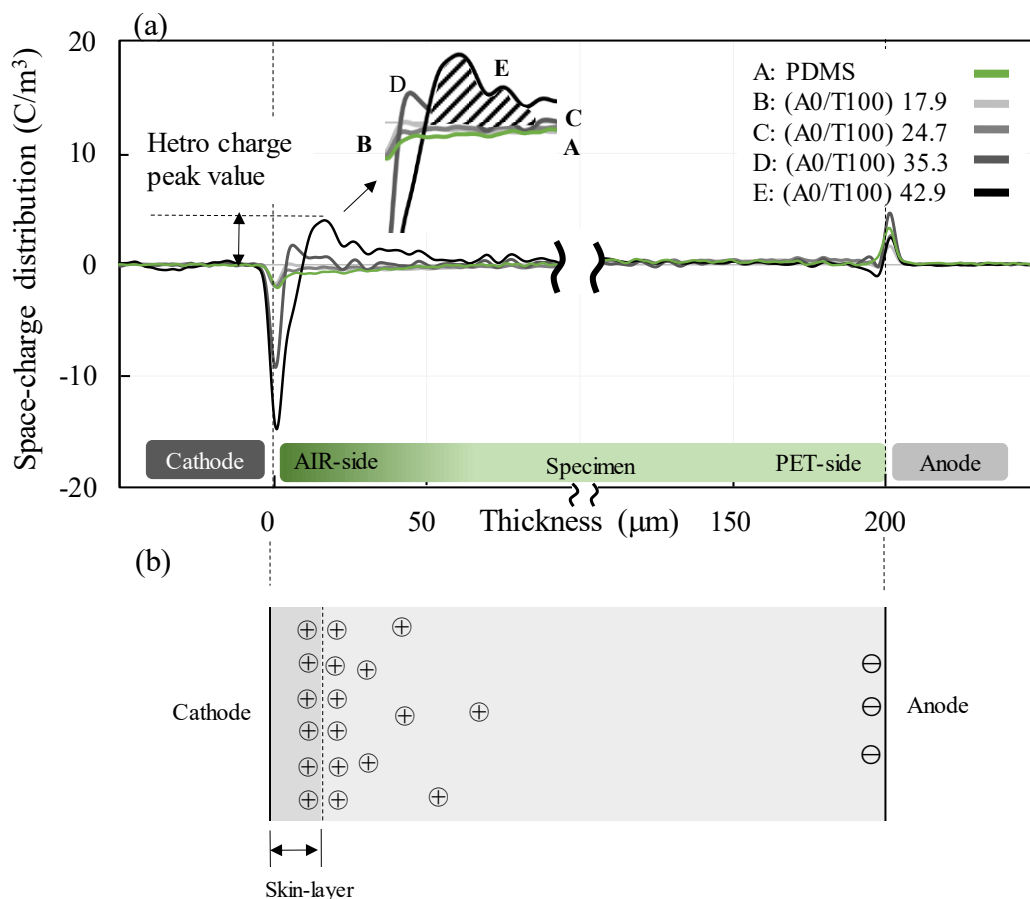


Figure 3-27. Space-charge distribution of PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  (a) and schematic diagram of charge accumulation of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (b). AIR-side attached to anode. Electric field: +3 kV/mm.

**Figure 3-28 (a)** と **(b)** に PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  の AIR-side 側の電極を陰極にした場合の空間電荷分布と PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電荷蓄積分布状態の模式図をそれぞれ示す。

PDMS/CR-U (A0/T100) 35.3 ~ 42.9 は陰極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(正電荷: 黒色斜線)が認められた。他方, 陽極/試料界面付近の試料内部に, ごく少量のヘテロ電荷蓄積(負電荷)が認められるものの, PDMS/CR-U (A0/T100) 35.3 ~ 42.9 は非対称性空間電荷分布を示した。以上の結果から, PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の空間電荷分布は陰極/試料界面付近の試料内部に正電荷 $\oplus$ が蓄積した分布状態と考えられる。

このように, PDMS/CR-U (A0/T100) 35.3 ~ 42.9 は電場極性にかかわらず, AIR-side 側の電極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷の蓄積が認められる非対称性空間電荷分布を示した。



**Figure 3-28.** Space-charge distribution of PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  (a) and schematic diagram of charge accumulation of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (b). AIR-side attached to cathode. Electric field:  $-3$  kV/mm.

### 3.3.9.2 THF の割合の影響

Figure 3-29 (a) と (b) に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の AIR-side 側の電極を陽極にした場合の空間電荷分布と PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電荷蓄積分布状態の模式図をそれぞれ示す。

PDMS/CR-U (A12.5/T87.5) 42.9 ~ (A0/T100) 42.9 の陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷(負電荷: 青色斜線)ピーク値が表面から 8  $\mu\text{m}$  付近に認められた。他方, 陰極/試料界面 (PET-side 側) 付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(正電荷)がごく少量認められるものの THF の割合が 87.5 wt%以上の複合体は空間電荷分布の非対称性を示した。他方, PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 ~ (A25/T75) 42.9 は試料内部にヘテロ電荷蓄積の無い平坦な空間電荷分布を示した。

以上の結果から, PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の空間電荷分布は陽極/試料界面付近の試料内部に負電荷 $\ominus$ が蓄積した分布状態と考えられる。

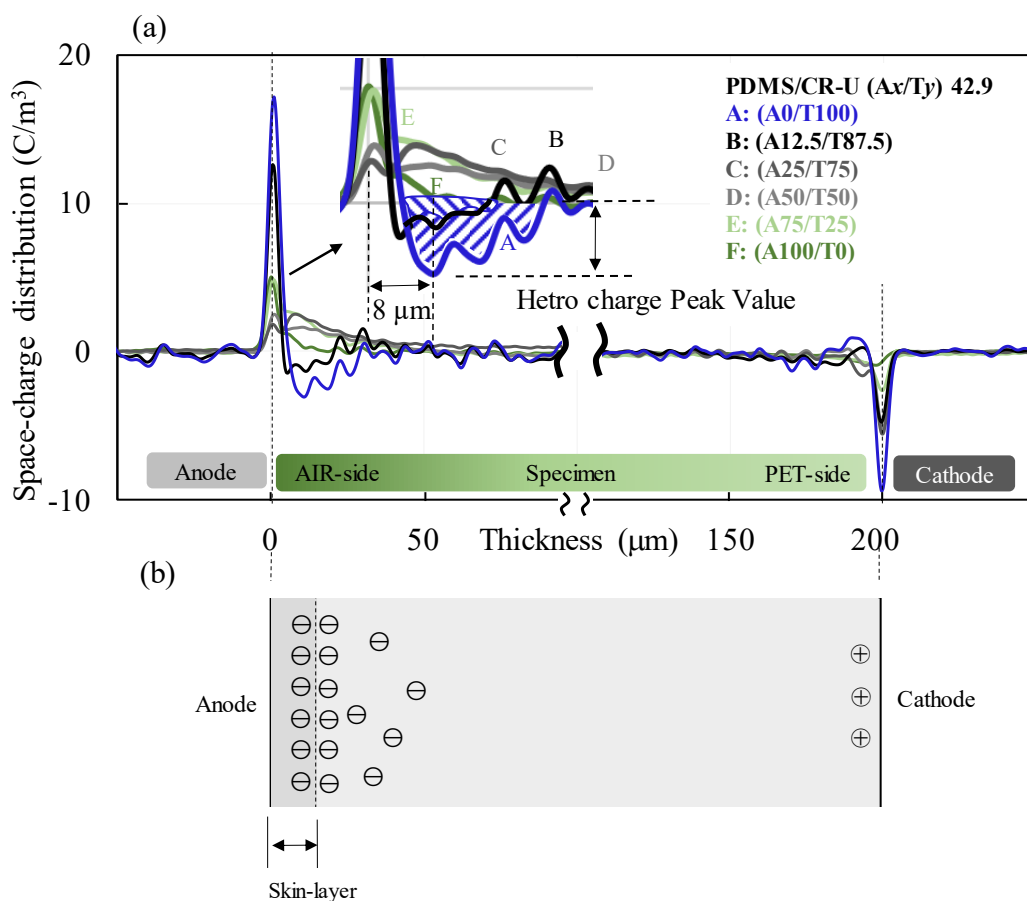
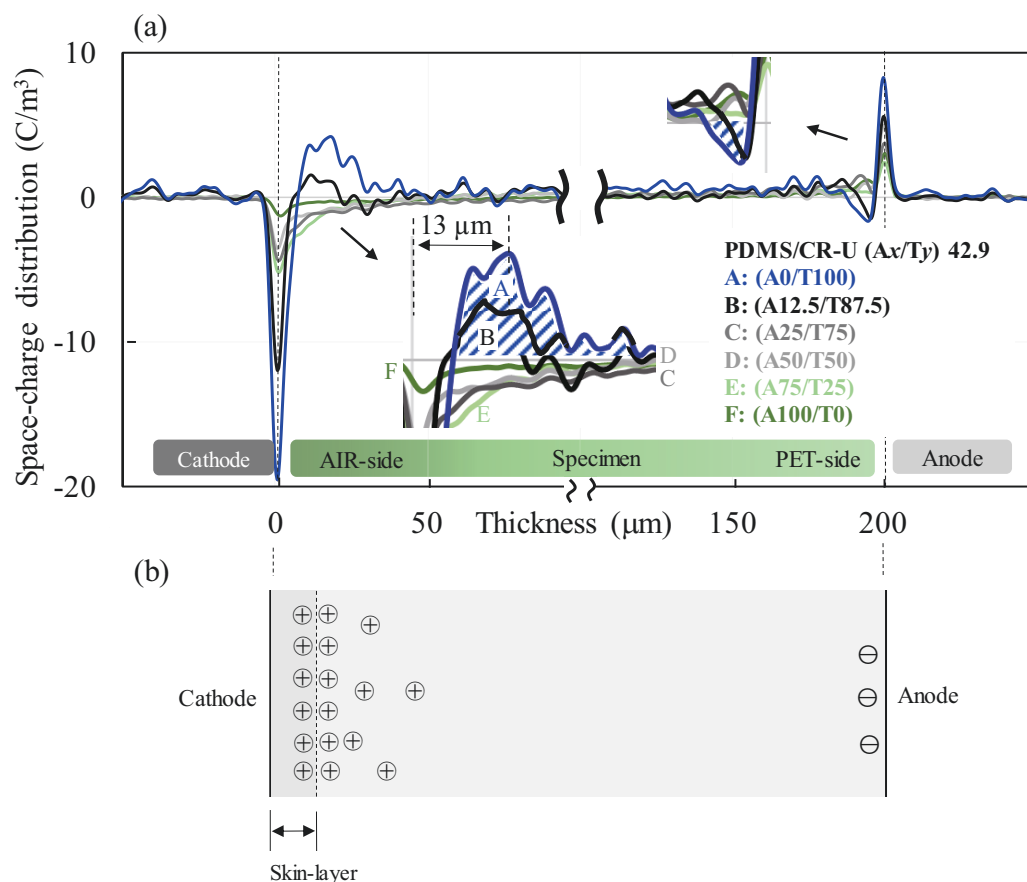


Figure 3-29. Space-charge distribution of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 (a) and schematic diagram of charge accumulation of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 - (A12.5/T87.5) 42.9 (b). AIR-side attached to anode. Electric field: +3 kV/mm.

**Figure 3-30 (a)** と **(b)** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の AIR-side 側の電極を陰極にした場合の空間電荷分布と PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電荷蓄積分布状態の模式図をそれぞれ示す。

PDMS/CR-U (A12.5/T87.5) 42.9 ~ (A0/T100) 42.9 の陰極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷(正電荷: 青色斜線)ピーク値が表面から 13  $\mu\text{m}$  付近に認められた。他方, 陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷)がごく少量認められるが, PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の陰極側 (AIR-side 側) のヘテロ電荷ピーク値は陽極側よりも大きな値を示し, 非対称性空間電荷分布を示した。また, PDMS/CR-U (A12.5/T87.5) 42.9 のヘテロ電荷ピーク値は陰極および陽極/試料界面付近の試料内部ではほぼ同じ値を示した。

以上の結果から, PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電荷蓄積は陰極/試料界面付近の試料内部に正電荷 $\oplus$ が蓄積した分布状態と考えられる。



**Figure 3-30.** Space-charge distribution of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 (a) and schematic diagram of charge accumulation of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 - (A12.5/T87.5) 42.9 (b). AIR-side attached to cathode. Electric field: -3 kV/mm.

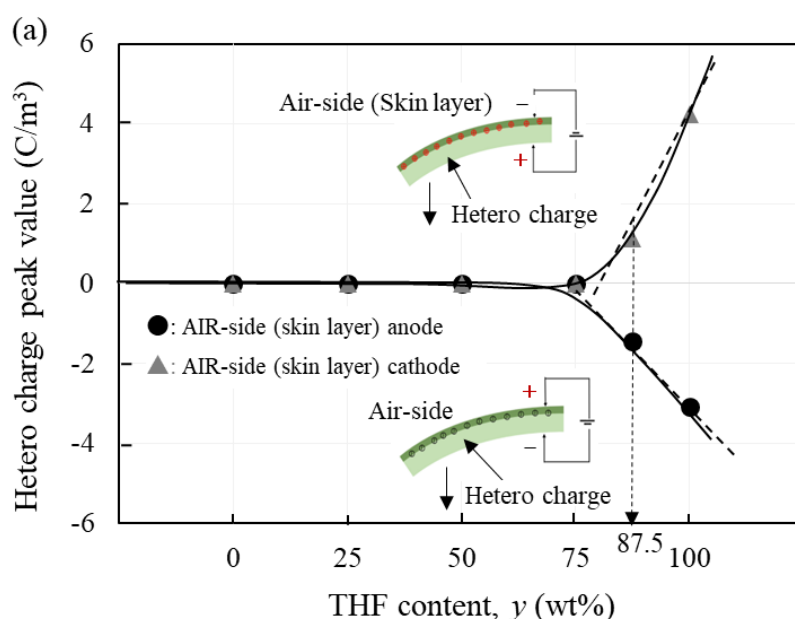


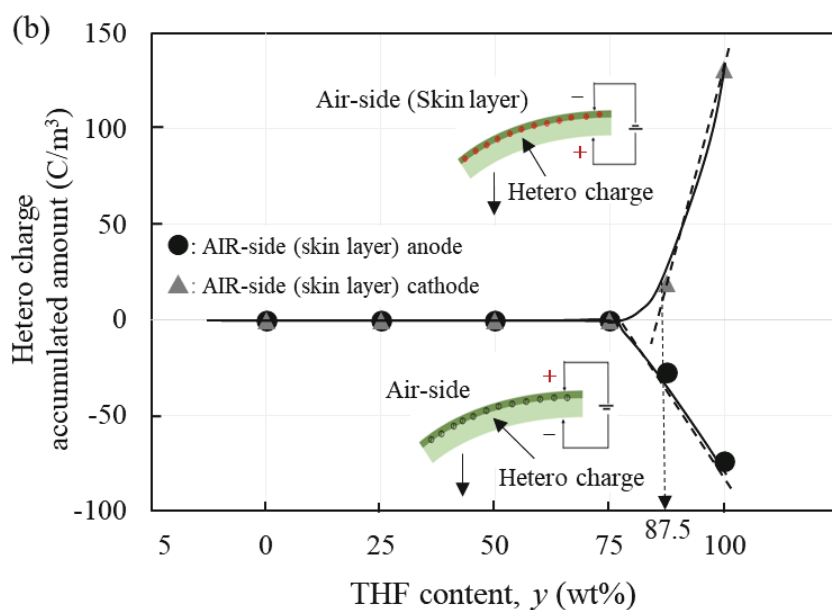
ここで、PDMS/CR-U (A12.5/T87.5) 42.9 ~ (A0/T100) 42.9 のヘテロ電荷ピーク値は電極/AIR-side 試料界面から 8 ~ 13  $\mu\text{m}$  の付近で観測された。この位置は、スキン層の厚さとほぼ一致した。一般に、電気抵抗の異なる絶縁材料の界面が存在している複合体に直流電圧を印加した場合、異なる材料界面に電荷蓄積が形成され、複合体中の電場が大きく変歪することが報告されている<sup>[3-27][3-28]</sup>。PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の AIR-side 側のスキン層と球状の CR-U が分散した相との界面付近に電荷が蓄積した結果から、スキン層と複合体内部の球状 CR-U が分散した相の電気抵抗が異なることが、空間電荷分布の測定から示唆された。

### 3.3.9.3 ヘテロ電荷蓄積量と THF の割合の関係

一般に電荷蓄積は厚さ方向の電荷蓄積積算量として評価する場合もあるため、電極/AIR-side 側試料界面付近の試料内部のヘテロ電荷ピーク値と電荷積算量との関係を検討した。

Figure 3-31 (a) と (b) に Figures 3-29 および 3-30 から得られたヘテロ電荷ピーク値とヘテロ電荷蓄積積算量(グラフ内青色斜線の面積)の THF の割合との関係をそれぞれ示す。ヘテロ電荷ピーク値およびヘテロ電荷蓄積積算量は THF の割合が 87.5 wt% 以上で急激に増加する同様な結果を示した。PDMS/CR-U 複合体ではヘテロ電荷ピーク値と試料内部に広がっているヘテロ電荷蓄積積算量は同調していることが認められた。





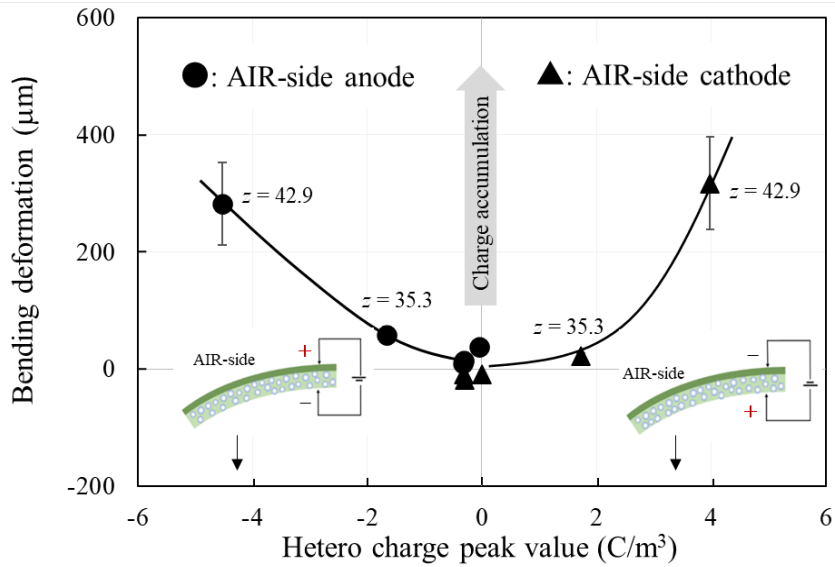
**Figure 3-31.** Relationship between the hetero charge value and THF content: (a) hetero charge peak value at 30 min and (b) hetero charge accumulated amount at 30 min. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

### 3.3.10 屈曲変形とヘテロ電荷ピーク値

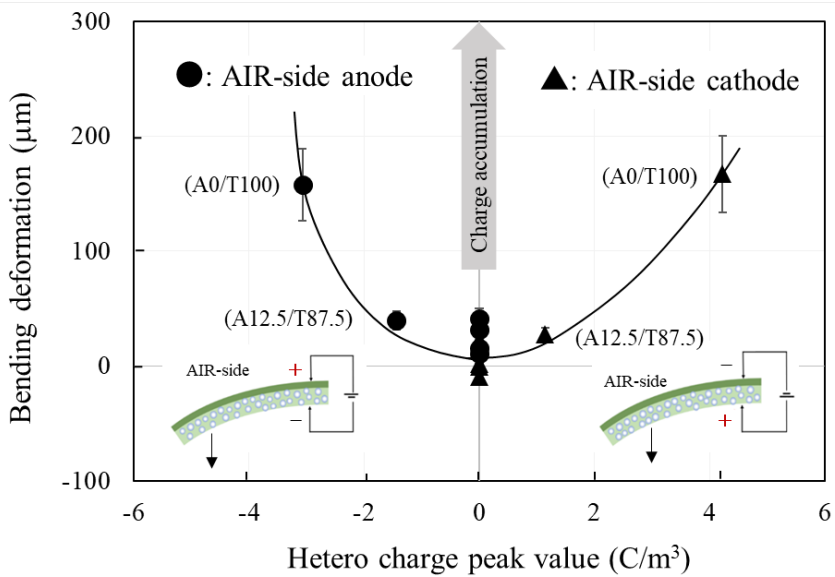
**Figure 3-32** に PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  の屈曲変形と CR-U 含有量を変化させたときの空間電荷分布から得た AIR-side 側の電極/試料界面付近のヘテロ電荷ピーク値の関係を示す。X 軸のプラスとマイナスは AIR-side 側電極を陰極と陽極にした場合のヘテロ電荷ピーク値をそれぞれ示し、Y 軸のプラス方向は PET-side 側方向への変形を示す。電場極性にかかわらず、ヘテロ電荷ピーク値の増加にともない PET-side 側方向への屈曲変形は増加した。

**Figure 3-33** に PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 の屈曲変形と THF の割合を変化させたときの空間電荷分布から得た AIR-side 側の電極/試料界面付近のヘテロ電荷ピーク値の関係を示す。グラフ内の表示は **Figure 3-32** と同じである。ヘテロ電荷ピーク値の増加にともない PET-side 側方向への屈曲変形は増加した。

THF の割合が 87.5 wt%以上の溶液で作製した PDMS/CR-U (A12.5/T87.5) 42.9 ~ (A0/T100) 42.9 は電場極性にかかわらず、電極/AIR-side (スキン層) 試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷の蓄積が認められ、PET-side 側方向に屈曲変形した。以上の結果から、ヘテロ電荷蓄積は屈曲変形に重要な役割を担っていることが判明した。



**Figure 3-32.** Relationship between the bending deformation of PDMS/CR-U (A0/T100)  $z$  and hetero charge peak value. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.



**Figure 3-33.** Relationship between the bending deformation of PDMS/CR-U (Ax/Ty) 42.9 and hetero charge peak value. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

### 3.3.11 屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程

今までの屈曲変形や空間電荷分布のおもな結果は複合体に電場を印加してから 30 min 後のほぼ定常状態になったときのものである。電場印加直後から電場オフまでの連続した

屈曲変形と電荷注入、移送、蓄積および放電現象の一連の変化である空間電荷分布の時間変化の関係は変形機構を解明するためには重要である。著者が知る限り、PDMS 極性基含有化合物複合体に関する電場下の屈曲変形と空間電荷分布形成過程を関係付けた例が無い。この節では電場印加直後から電荷蓄積量が時間とともにどのように変化するかを調査した。これまでに示した複合体の厚さと空間電荷密度のグラフに時間軸を加えた三次元 (3D) プロットカラーマッピングや空間電荷密度を色で示し、複合体の厚さと時間軸であらわした二次元 (2D) プロットカラーマッピングを使用して屈曲変形機構を考察した。なお、空間電荷分布の 3D と 2D プロットカラーマッピングはオープンソースの数値計算システム Scilab を使用して自作プログラムで作成した。

### 3.3.11.1 空間電荷分布形成過程

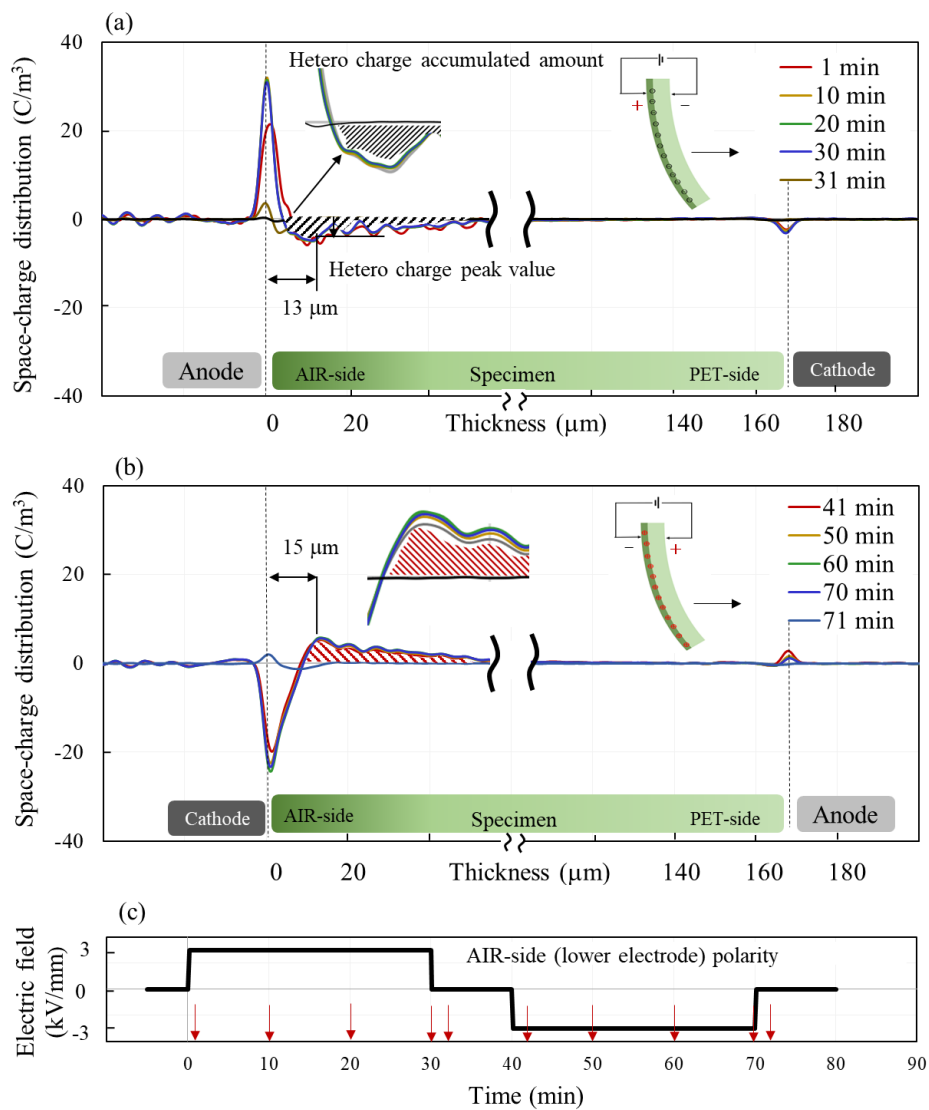
電場極性にかかわらず、PET-side 側方向に変形する特異的な変形挙動を示した PDMS/CR-U (A0T100) 42.9 の空間電荷分布形成過程について考察した。

**Figure 3-34 (a)** と **(b)** に PDMS/CR-U (A0T100) 42.9 の AIR-side 側の電極を陽極と陰極にした場合の電場印加後からの空間電荷分布の時間変化をそれぞれ示す。**Figure 3-34 (c)** は空間電荷分布測定時の AIR-side 側の電場極性を示す。グラフ内に示した赤色の矢印は **Figure 3-34 (a)** と **(b)** の測定時間を示す。

**Figure 3-34 (a)** に示すように、電場印加 1min 後から AIR-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部 13  $\mu\text{m}$  付近にヘテロ電荷ピーク値(負電荷: 黒色斜線)がみられ、時間とともにほぼ一定値を示した。他方、PET-side 側の陰極/試料界面付近の試料内部では、電場印加直後から電荷の蓄積がほとんど認められなかった。電場オフ直後の 31min では両電極/試料界面付近の電荷蓄積は消滅した。

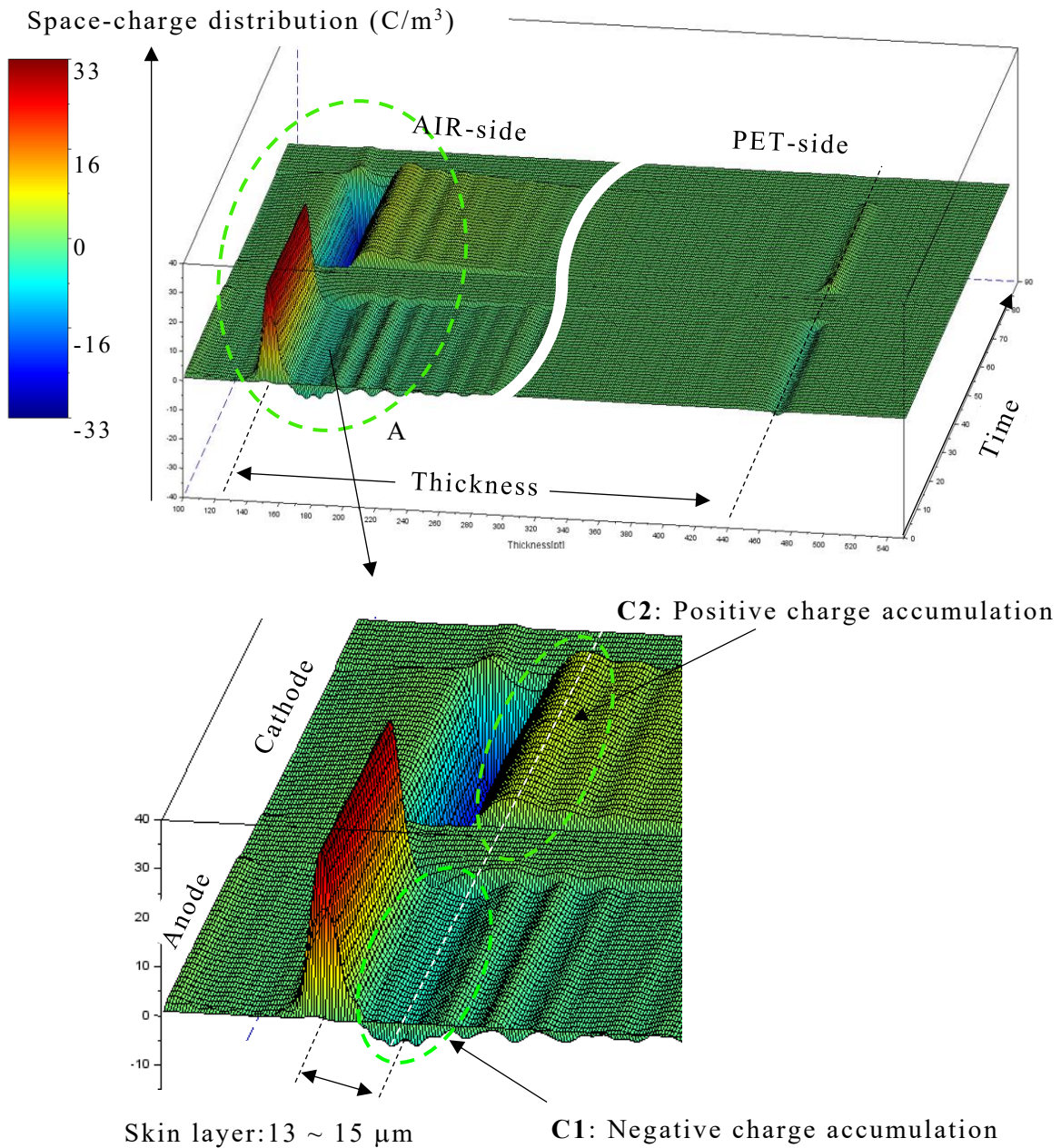
**Figure 3-34 (b)** に示すように、電場反転後の 41min 後から AIR-side 側の陰極/試料界面付近の試料内部 15  $\mu\text{m}$  付近にヘテロ電荷ピーク値(正電荷: 赤色斜線)が認められ、徐々に増加した。他方、PET-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部には電荷蓄積が認められなかった。電場オフ直後の 71min では両電極/試料界面付近の電荷蓄積は消滅した。

このように、電場極性にかかわらず、電場下では AIR-side 側の電極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積が認められる非対称性空間電荷分布を示した。



**Figure 3-34.** Space-charge distribution of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9: (a) AIR side attached to anode, (b) AIR side attached to cathode and (c) electric field polarity of AIR-side electrode. The dashed line indicates the position of the electrode/specimen interface.

**Figure 3-35** に **Figure 3-34** の空間電荷分布の 3D カラーマッピングを示す。X 軸、Y 軸および Z 軸は試料厚さ、時間および空間電荷密度をそれぞれ示し、赤と青色は正と負電荷をそれぞれ示す。また、AIR-side 側の電極/試料界面付近の破線円内 A の拡大図を示し、AIR-side 側の電極極性が陽極と陰極の場合のヘテロ電荷ピーク値変化をそれぞれ **C1** と **C2** で示す。電場印加直後からの **C1** (負電荷: 青緑色で示した谷の形状) と極性反転後の **C2** (正電荷: 黄色で示した山の形状) の電荷密度や位置の時間変化が三次元的に可視化され、電場印加中の非対称性空間電荷分布の状態を明瞭に捉えることができた。



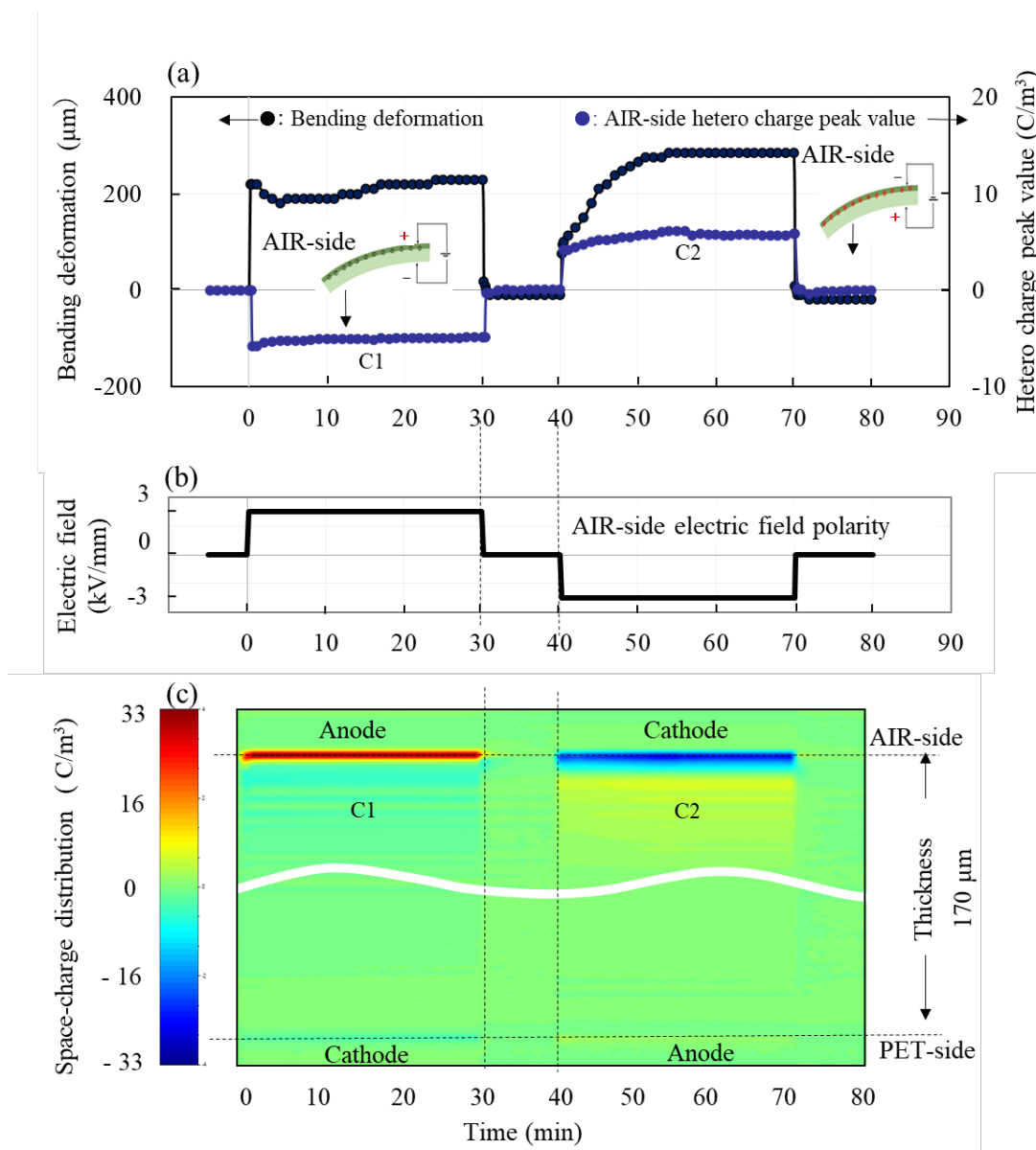
**Figure 3-35.** Space-charge distribution 3D color mapping of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9.

### 3.3.11.2 屈曲変形とヘテロ電荷ピーク値の時間変化

**Figure 3-36** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の  $\pm 3$  kV/mm の電場下における屈曲変形と空間電荷分布 2D カラーマッピングを比較したグラフを示す。**Figure 3-36 (a)** に屈曲変形の時間変化を黒色線で示し、AIR-side 側の電極/試料界面付近のヘテロ電荷ピーク値の時間変化 **C1** と **C2** を同一グラフ内に紺色線で示す。また、**Figure 3-36 (b)** と **(c)** に



AIR-side 側の電場極性と空間電荷分布形成過程の2Dカラーマッピングをそれぞれ示す。  
 (c) の X 軸と Y 軸は時間と試料厚さをそれぞれ示し、空間電荷密度をカラーで示した。赤と青色は正と負電荷の電荷密度をそれぞれ示す。



**Figure 3-36.** Relationship between the bending deformation and space-charge distribution formation process of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9: (a) bending deformation and hetero charge peak value in the vicinity of AIR-side electrode interface, (b) electric field polarity of AIR-side electrode and (c) space-charge distribution 2D color mapping. Y-axis of (c) represents the position (thickness) inside the sample, and the dashed line parallel to X-axis indicates the position of the electrode. Electric field:  $\pm 3 \text{ kV}/\text{mm}$ .

AIR-side 側の電極が陽極の場合では、電場印加直後にヘテロ電荷ピーク値 **C1** は急激に増加し、ほぼ一定値を示した。電場オフ直後には **C1** は急激に減少し、電荷蓄積はゼロを示した。屈曲変形は電場印加直後に瞬時に増加し、いったん減少するが、わずかに増加する変形を示した。電場オフ後には屈曲変形は急激に減少し、元に戻る挙動を示した。

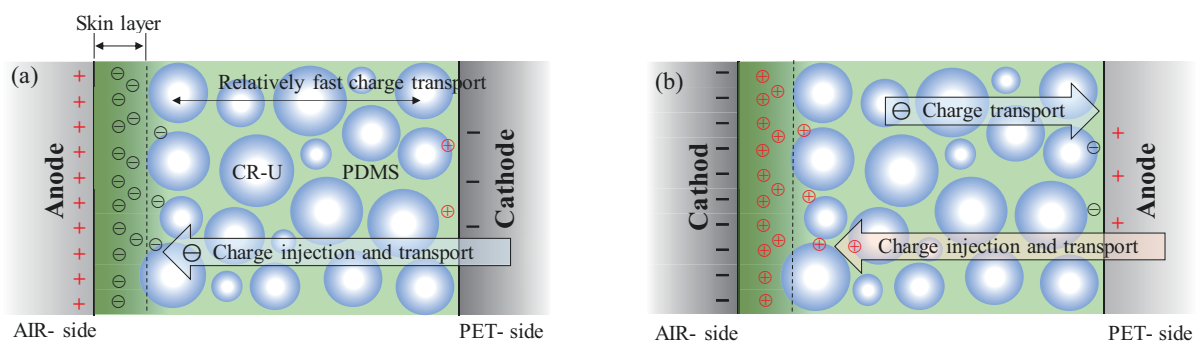
電場極性の反転後(40 min 後)の AIR-side 側電極が陰極の場合では、ヘテロ電荷ピーク値 **C2** は極性の反転直後から急激に増加した。その後、徐々に増加し、定常状態を示した。70 min 後の電場オフ直後には、**C2** は急激に減少し、電荷蓄積はゼロを示した。屈曲変形はヘテロ電荷ピーク値 **C2** の変化に呼応するように徐々に増加し、定常状態を示した。電場オフ直後の変形は瞬時に減少し、元に戻る挙動を示した。

このように、屈曲変形は AIR-side 側の電極/試料界面付近の試料内部のヘテロ電荷ピーク値変化 (**C1**→**C2**) に同調する挙動を示し、屈曲変形は電場印加中のヘテロ電荷蓄積のある間は保持された。これはヘテロ電荷蓄積変化が複合体の屈曲変形に強く影響を及ぼしており、機械的エネルギーに敏速に変換制御されていることを示していると考えられる。

### 3.3.11.3 電荷注入

空間電荷分布形成過程の結果から、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の電荷の注入と移送に関して考察した。PET-side 側の表面抵抗率が AIR-side 側よりも低い結果と電場極性にかかわらず、PET-side 側の電極/試料界面付近の試料内部に電荷蓄積がほとんど認められない結果から、PET-side 側からの電荷注入が支配的に働いたと考えられる。

AIR-side(スキン層)側電極が陽極の場合を **Figure 3-37 (a)** の模式図に示す。PET-side 側から負電荷 $\ominus$ が注入され、スキン層付近に負電荷 $\ominus$ が比較的速い速度で移動し、スキン層の放電抑制効果により負電荷 $\ominus$ が蓄積したと考えられる。



**Figure 3-37.** Schematic diagram of charge transport in PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9: (a) AIR-side attached to anode and (b) AIR-side attached to cathode.



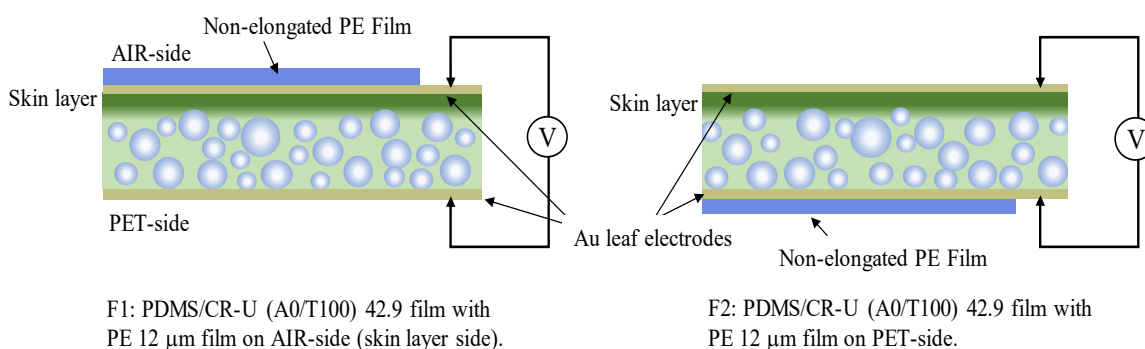
他方, AIR-side 側の電極が陰極の場合を **Figure 3-37 (b)** の模式図に示す。陽極から正電荷 $\oplus$ が注入され, スキン層の放電抑制効果によりスキン層付近に正電荷 $\oplus$ が蓄積したと考えられる。言い換えれば, スキン層付近から電子が引き抜かれ, 正電荷 $\oplus$ が蓄積したものと考えられる。

### 3.3.12 屈曲変形の検証実験

THF の割合が 87.5 wt%以上の溶液で作製した PDMS/CR-U (A12.5/T87.5) 42.9 ~ (A0/T100) 42.9 の屈曲変形方向が電場極性にかかわらず, AIR-side 側スキン層とは反対の PET-side 側方向に変形する結果を得た。この屈曲変形の機構は複合体の AIR-side 側が伸長したか, PET-side 側が縮むかのどちらかの要因と考えられる。そこで, PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 について二つの検証実験を行った。

#### 3.3.12.1 スキン層表面への非伸長フィルムの貼りあわせ

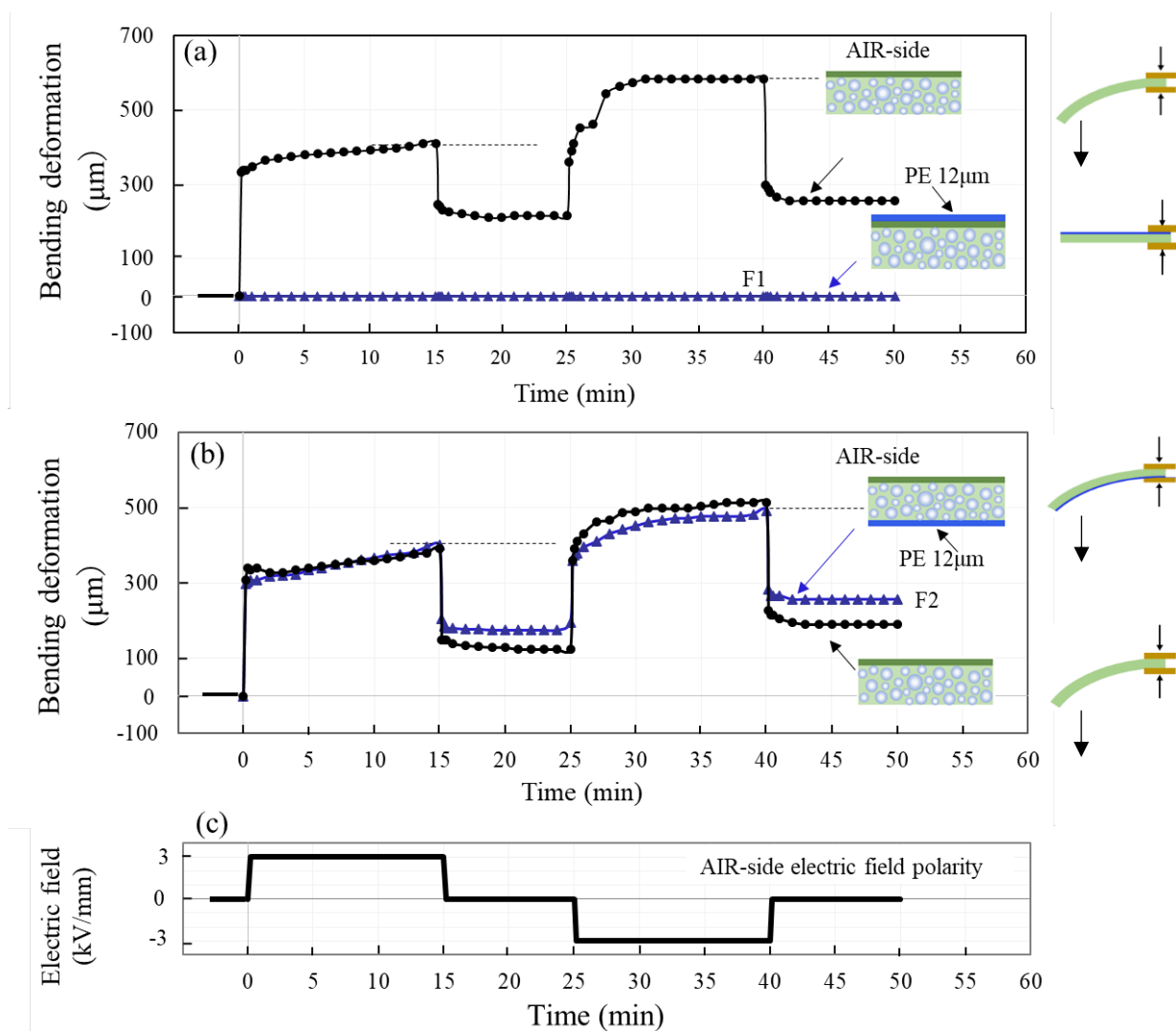
最初の検証実験として作製した複合体の構成図を **Figure 3-38** に示す。PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 複合体の AIR-side 側の金箔上に弱い力では伸長しない厚さ 12  $\mu\text{m}$  のポリエチレン (PE) フィルムを貼った F1 と PET-side 側の金箔上に PE フィルムを貼った F2 をそれぞれ作製した。 $\pm 3 \text{ kV/mm}$  の電場下で 15 分間の屈曲変形挙動を測定した。比較のために, PE フィルムの無い複合体の屈曲変形も測定した。



**Figure 3-38.** Schematic diagram of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 laminated with 12  $\mu\text{m}$  PE film on AIR-side (F1) and on PET-side (F2).

**Figure 3-39 (a)** に F1 の屈曲変形挙動を示す。F1 は電場極性にかかわらず、屈曲変形がまったく認められなかった。

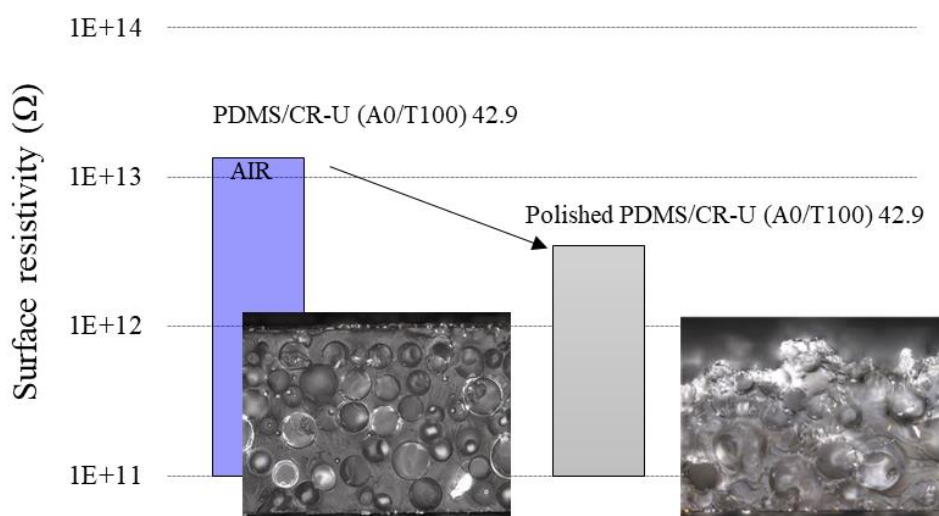
**Figure 3-39 (b)** に F2 の屈曲変形挙動を示す。F2 は電場極性にかかわらず、PET-side 側方向に屈曲変形し、PE フィルムを貼らない複合体の屈曲変形挙動と同じ挙動を示した。これらの結果から、非伸長の PE フィルムがスキン層の伸びを抑制したためと考えられ、AIR-side 側のスキン層の伸びが PET-side 側への屈曲変形を引き起こしたと考えられる。



**Figure 3-39.** Bending deformation of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 laminated with PE 12  $\mu\text{m}$  film: (a) F1, (b) F2 and (c) electric field polarity of AIR-side electrode.

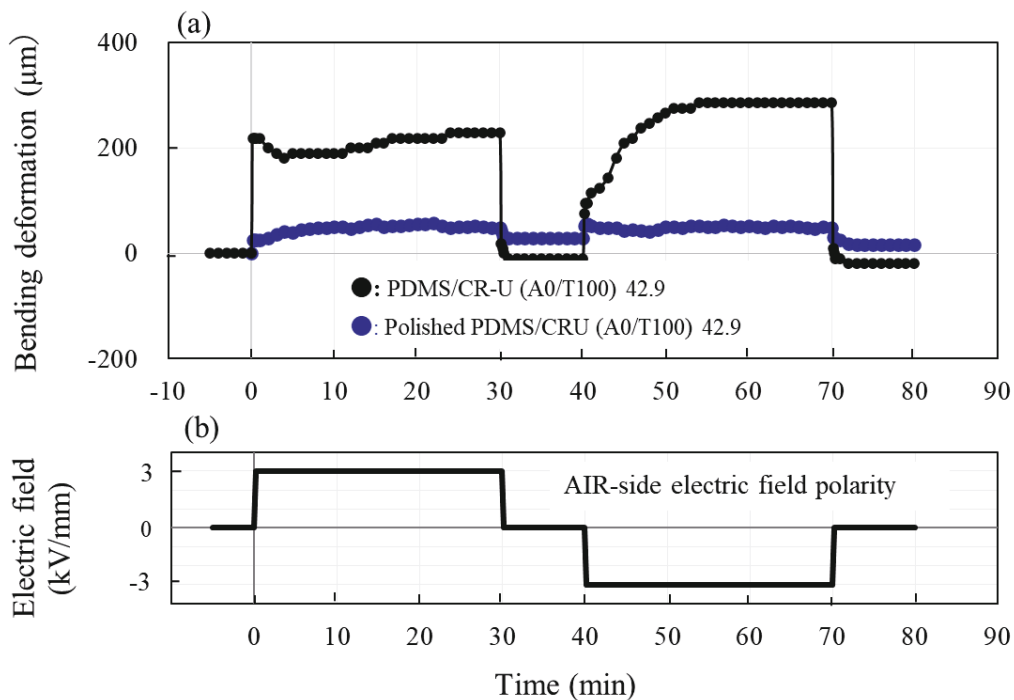
### 3.3.12.2 スキン層の剥離(研磨除去)

二番目の検証実験として、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の AIR-side 側の表面スキン層を意図的に約 20  $\mu\text{m}$  研磨した複合体 (Polished PDMS/CR-U(A0/T100) 42.9) を作製した。**Figure 3-40** にスキン層を研磨除去する前後の PDMS (A0/T100) 42.9 の表面抵抗率と断面画像を示す。研磨後の AIR-side 側の表面抵抗率は研磨前と比較して小さい値を示した。これは PET-side 側よりも表面抵抗率の大きいスキン層が除去されたためと考えられる。



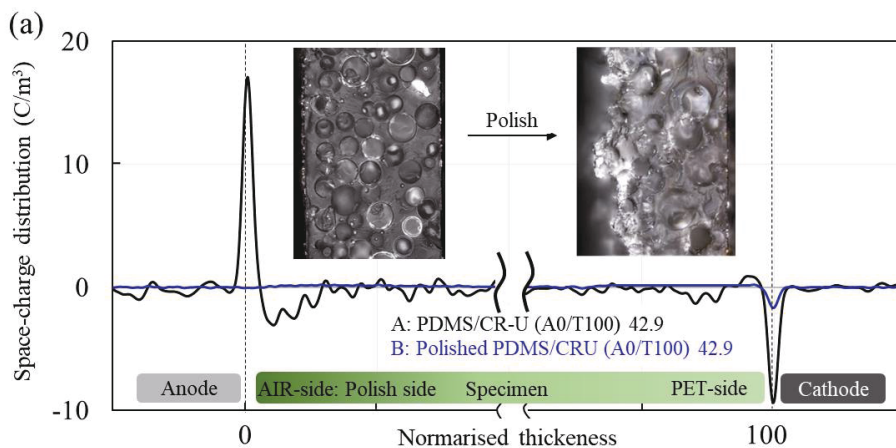
**Figure 3-40.** Surface resistivity of Polished PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9. Probe type: URS. Voltage condition: 500V x 10 s.

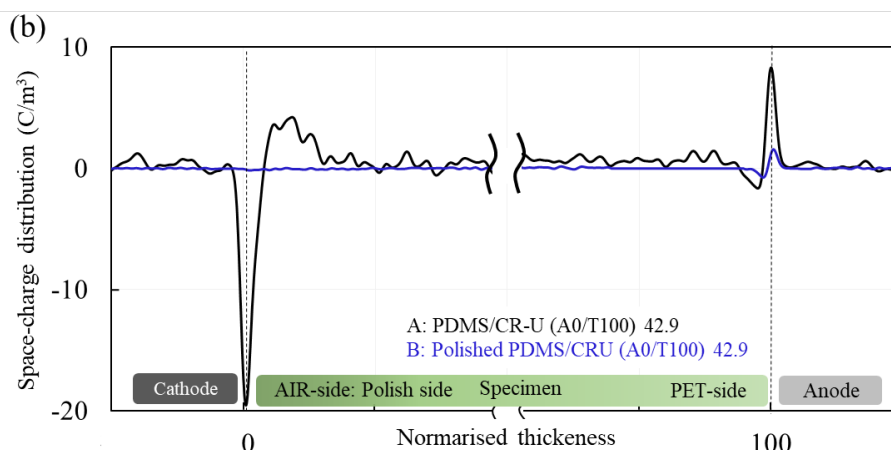
さらに、Polished PDMS (A0/T100) 42.9 の屈曲変形と空間電荷分布の測定を行った。**Figure 3-41 (a)** と **(b)** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 と Polished PDMS (A0/T100) 42.9 の  $\pm 3$  kV/mm の電場下における屈曲変形挙動と AIR-side 側電極の電場極性をそれぞれ示す。Polished PDMS (A0/T100) 42.9 の屈曲変形(紺色線)は電場極性にかかわらず、PET-side 側方向へのごくわずかな屈曲変形しか示さず、大きな変形を示した PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (黒色線)と明確な差が確認された。



**Figure 3-41.** Bending deformation of Polished PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (a) and electric field polarity of AIR-side electrode (b).

**Figure 3-42 (a) と (b)** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (厚さ  $168 \mu\text{m}$ ) と Polished PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (厚さ  $145 \mu\text{m}$ ) の AIR-side 側の電極が陽極と陰極の場合の空間電荷分布をそれぞれ示す。二つの複合体で厚さが異なるため、横軸は 100 で規格化した厚さを示す。Polished PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 (青色線) は電場極性にかかわらず、試料内部にはヘテロ電荷の蓄積の無い平坦な電荷分布を示した。これは電荷放電の抑制の役割を担っているスキン層が除去されたため、表面抵抗率の減少により電荷が放電され、試料内部には電荷が蓄積されなかったためと考えられる。





**Figure 3-42.** Space-charge distribution of PDMS/CR-U(A0/T100) 42.9 and Polished PDMS/CR-U(A0/T100) 42.9: (a) AIR-side attached to anode and (b) AIR-side attached to cathode. The dashed line indicates the position of the electrode/specimen interface. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

以上の検証実験から、屈曲変形は電極/AIR-side 側試料界面付近のヘテロ電荷蓄積がスキン層付近の延伸を誘引し、電場極性にかかわらず、PET-side 側方向への変形を誘起したと結論できる。

### 3.3.13 屈曲変形機構

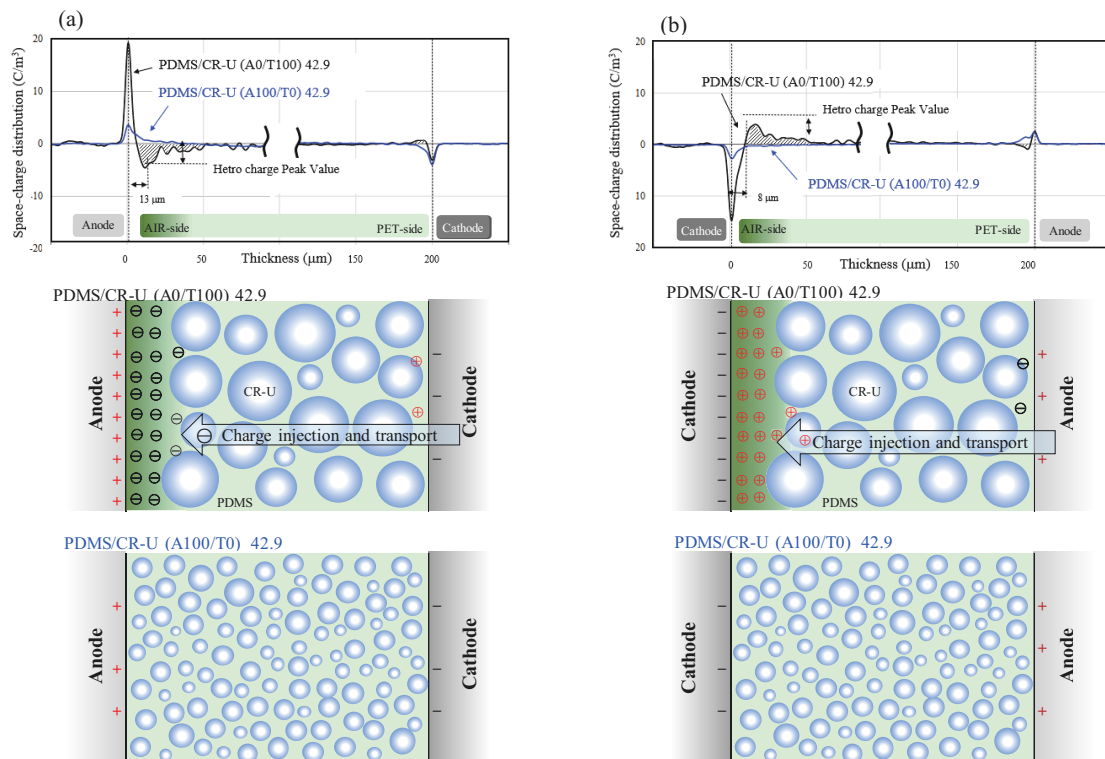
形態が対照的な PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 と (A100/T0) 42.9 の二つの複合体を比較して屈曲変形機構に関して以下のように整理した。

**Figure 3-43** に PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 と (A100/T0) 42.9 の空間電荷分布と電荷分布の状態をそれぞれ示す。

**Figure 3-43 (a)** で示すように、AIR-side 側が陽極の場合では、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の空間電荷分布は PET-side 側の陰極から負電荷 $\ominus$ が注入され、陽極/スキン層付近の試料内部に負電荷 $\ominus$ が蓄積した非対称性空間電荷分布を示した。他方、PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 は電荷注入が起きづらい構造のため、試料内部は電荷の無い電荷分布状態を示した。

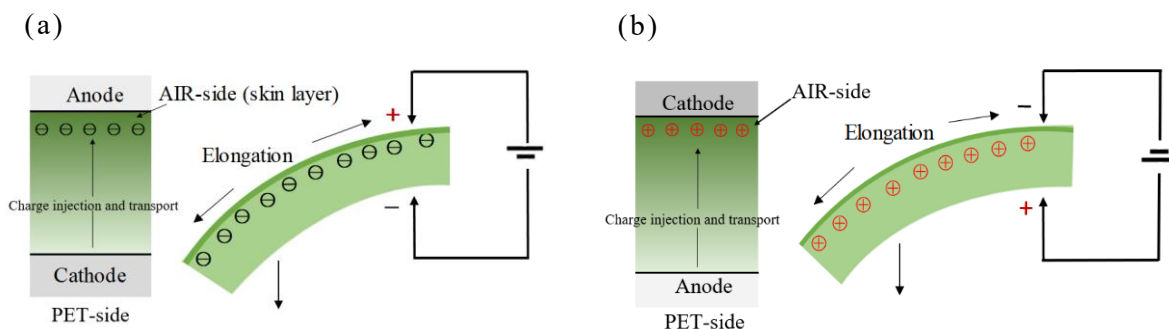
**Figure 3-43 (b)** に示すように、AIR-side 側を陰極にした場合では、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の空間電荷分布は PET-side 側の陽極から正電荷 $\oplus$ が注入され、陰極/

スキン層付近の試料内部に正電荷 $\oplus$ が蓄積した非対称性空間電荷分布を示した。他方、PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 は電荷蓄積の無い空間電荷分布を示した。



**Figure 3-43.** Space-charge distribution and cross-sectional diagram of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 and PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9: (a) AIR-side attached to anode and (b) AIR-side attached to cathode.

以上の結果から、PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9 の変形機構は以下のように考えられる。**Figure 3-44 (a)** と **(b)** に AIR-side 側を陽極と陰極にした場合の変形機構の模式図をそれぞれ示す。AIR-side 側が陽極の場合は、PET-side 側の陰極から負電荷が注入され、スキン層の放電抑制効果によりスキン層付近に負電荷 $\ominus$ が蓄積し、負電荷 $\ominus$ 同士の静電反発によるスキン層の伸長がスキン層の無い側 (PET-side 側) に向かって変形を誘起したと考えられる。同じように、AIR-side 側が陰極の場合は、PET-side 側の陽極から正電荷が注入され、陰極/スキン層付近の試料内部に正電荷 $\oplus$ が蓄積し、正電荷 $\oplus$ 同士の反発がスキン層付近の伸長を誘引し、スキン層側とは反対側方向へ屈曲変形したと考えられる。



**Figure 3-44.** Schematic diagram of bending deformation mechanism of PDMS/CR-U (A0/T100) 42.9: (a) AIR-side attached to anode and (b) AIR side attached to cathode.

### 3.4 結論

第 3 章では PDMS/CR-U 複合体の屈曲変形挙動と形態（相分離と断面構造）の関係を調査した。CR-U は高粘度で複合体の作製が難しかったため、CR-U に良溶媒のアセトン (ACT) とテトラヒドロフラン (THF) またはこれらの割合を変えて複合体を作製した。各複合体の屈曲変形挙動について、混和性、粘度、複合体の断面構造、表面組成分析、表面抵抗率、比誘電率、インピーダンス、空間電荷分布などを調査し、体系的に検討した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) PDMS/THF 溶液は 120 min 透明性を示したが、PDMS/ACT 溶液は混合直後の若干白濁した状態から 60 min 後には明確に 2 相に分離した。ACT と THF は PDMS に対して低親和性と高親和性をそれぞれ示した。
- 2) THF だけの溶液で作製した複合体は CR-U 含有量の増加にともない CR-U の球径が増加し、AIR-side 側にスキン層を有する非対称性断面構造を示した。CR-U 含有量が 42.9 wt% の複合体は電場極性にかかわらず、屈曲変形はスキン層とは反対側へ変形し、空間電荷分布は、電極/スキン層 (AIR-side) 界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積を有する非対称性空間電荷分布を示した。
- 3) ACT だけの溶液で作製した複合体は CR-U 含有量に関係なく、スキン層の無い小球径の CR-U が均一に分散した構造を示した。屈曲変形は非常に小さい値を示し、空間電荷分布は試料内部に電荷蓄積の無い分布状態を示した。



- 4) CR-U 含有量が 42.9 wt%で、かつ ACT と THF の割合が異なる溶液で作製した複合体は THF の割合の増加にともない CR-U の球径は増加した。THF の割合が 87.5 wt% 以上でスキン層の厚さが大きく増加する形態変化と、電場極性にかかわらず、電極/スキン層界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積が認められる非対称性空間電荷分布を示した。屈曲変形は電場極性にかかわらず、スキン層側とは反対方向への変形を示した。
- 5) ACT の割合の増加にともない複合体は小球径の CR-U が均一分散した、スキン層の無い対称性断面構造を示した。複合体は高い絶縁特性を有し、電荷蓄積の無い対称性空間電荷分布を示した。屈曲変形はほとんど認められず、ACT は屈曲変形を抑制した。
- 6) 屈曲変形機構は表面抵抗率の低い PET-side 側からの電荷注入とスキン層の電荷放電抑制効果により、電極/AIR-side (スキン層側) 試料界面付近に蓄積した電荷同士の反発がスキン層付近の伸長を誘引し、スキン層とは反対側への変形を誘起した機構と考えられる。電氣的に活性化するためには、内部に高誘電体層がある場合でも電極/試料界面付近の試料内部に電荷の蓄積と放電抑制を兼ね備えた層が必要である。
- 7) CR-U と PDMS に対して高親和性を示す THF は複合体の形態形成 (相分離と断面構造) に強く影響を及ぼし、複合体の形態は屈曲変形に大きく影響を及ぼした。キャスト溶液の相分離過程の制御は電氣的にアクティブで高効率誘電体アクチュエータの開発に重要であることが示唆された。
- 8) 非対称性空間電荷分布は屈曲変形挙動の重要な役割を担っており、屈曲変形挙動と試料内部の電荷蓄積変化である空間電荷分布形成過程とは同調した。

## 参考文献

- [3-1] S. Tamura, R. Kiyono, T. Hirai, Dielectric Elastomer Actuator Behavior of silicone/Cyanoethylsucrose Composite films: Morphology and Space-Charge Distribution, *Nano Select*, **2**, 2440-2450 (2021).
- [3-2] S. Tamura, R. Kiyono, T. Hirai, Solvent Composition Effect on PDMS Composite Dielectric Elastomer Actuator, *Mater. Sci. Appl.*, **12** (11), 504-518



- (2021).
- [3-3] 久志本築, 森山美果, 下坂厚子, 川善幸, 日高重助, 石原真吾, 加納純也, 巨視的誘電率による微粒子複合材料中の微粒子分散状態の計測, 粉体工学会誌, **56**, 4-14 (2019).
- [3-4] 小岩昌宏, 高田潤, 不均質系の物理的性質の複合則, 日本金属学会会報, **27** (7), 525-531 (1988).
- [3-5] 花井哲也, 誘電的にみた膜状不均質構造の特質, 膜 (*MEMBRANE*), **14** (2), 101-117 (1989).
- [3-6] Y. Jang, T. Hirai, A control method for triblock copolymer actuators by nano lamellar pattern, *Soft Matter*, **7** (22), 10818-10823 (2011).
- [3-7] Y. Jang, T. Hirai, Solvent-Induced Phase-Inversion and Electrical Actuation of Dielectric co-polymer Films, *Mater. sci. Appl.*, **2** (3), 187-195 (2011).
- [3-8] Y. Jang, T. Hirai, Enhancement of the actuation performance of dielectric tri-block copolymers modified with additives, *Polym Int*, **61**, 228-234 (2012).
- [3-9] G. Diguët, J. Gavaille, G. Sebald, T. Takagi, H. Yabu, A. Suzuki and R. Miura, Physical behavior of electrostrictive polymers. Part 1: Polarization forces, *Computational Materials Science*, **190**, 110294 (2021).
- [3-10] X. Zhang, M. Le, O. Zahhaf, J. Capsal, P. Cottinet, L. Peti, Enhancing dielectric and piezoelectric properties of micro-ZnO/PDMS composite-based dielectrophoresis, *Materials and Design*, **192**, 108783 (2020).
- [3-11] S. Gao, H. Zhao, N. Zhang and J. Bai, Enhanced Electromechanical Property of Silicone Elastomer Composites Containing TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nano-Architectures, *Polymers*, **13**, 368 (2021).
- [3-12] 井上幸彦, 巖虎, 奥崎秀典, イオン液体/ポリジメチルシロキサゲルの電気力学特性とアクチュエータ挙動, 高分子論文集, **68** (3), 122-126 (2011).
- [3-13] 信越化学工業株式会社, シアノレジン, (2018).
- [3-14] C. M. Hansen, THE UNIVERSALITY OF THE SOLUBILITY PARAMETER, *I & E product research and development*, **8** (1), 2-11 (1969).
- [3-15] 小林勝彦, 親和性をはかる, 色材, **77** (4), 188-192 (2004).
- [3-16] THE DOW CHEMICAL COMPANY SALES SPECIFICATION, (2019).
- [3-17] 熊谷仁, 食品ハイドロコロイドの物性に関する研究, 日本食品工学会誌, **13** (4), 79-90 (2012).
- [3-18] PG De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University

- Press, Ithaca and London, 219-223 (1979).
- [3-19] T. Hirai, Dielectric Gels in Soft Actuators, *Springer Japan*, Chapter 12, 169-182 (2014).
- [3-20] T. Hirai, H. Xia, Chapter 1, Electric Functions of Textile Polymers in Handbook of Smart Textiles, Edited by X.M. Tao, *Springer*, (2015). DOI 10.1007/978-981-4451-45-1\_8.
- [3-21] M. Ali, T. Ueki, D. Tsurumi, T. Hirai, Influence of Plasticizer Content on the Transition of Electromechanical Behavior of PVC Gel Actuator, *Langmuir.*, **27**, 7901-7908 (2011).
- [3-22] 柴垣南, 早坂暢, 橋本稔, 収縮型ポリ塩化ビニルゲルアクチュエータの位置制御, 計測自動制御学会論文集, **48** (1), 47-50 (2012).
- [3-23] C. Li, H. Xia, Q. Ni, Actuation Characteristics and Mechanism of Electro-active, *Langmuir*, **36**, 14933-14941 (2020).
- [3-24] 平井利博, ソフトアクチュエータの材料・構成・応用技術, 第2章 第1節, 誘電ポリマーアクチュエータゲル, S & T 出版, 75-92 (2016).
- [3-25] T. Hirai, T. Ueki, M. Takasaki, Electrical Actuation of Textile Polymer Materials, *JFBI*, **1** (1), 1-6 (2008). doi:10.3993/jfbi06200801
- [3-26] M. Watanabe, T. Hirai, Bending-electrostrictive response of polyurethane films subjected to a reversed electric field. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 3644-3650 (2004).
- [3-27] 伊藤俊彦, 田中康寛, 高田達雄, 田中祀捷, LDPE/EVA ラミネート界面の電荷蓄積・減衰特性, 電学論 A, **121** (2), 129-135 (2001).
- [3-28] PEA 法による空間電荷分布測定法の新展開, 電気学会誘電・絶縁材料技術委員会, 第1367号, 5.1 複合材料の測定, 38-45 (2018).

## 第 4 章 PDMS/フルオロアルキル変性シリコーンオイル複合体 とフルオロシリコーンエラストマー

### 4.1 緒言

一般に高分子材料へ極性基を導入する方法として、極性基含有化合物を高分子材料に添加する複合化と高分子鎖に直接極性基を導入する二つの方法がある。

平井らはポリウレタンエラストマーのソフトセグメントの官能基により注入電荷の正負が決まり、非対称な空間電荷分布が屈曲変形を誘起し、屈曲は柔軟性になるほど速く大きいですが、架橋点間距離が長過ぎると、大きく変形した後に緩和が生じるなど、架橋密度や架橋点間距離が俊敏か緩慢かの応答性を決定するとの報告をしている<sup>[4-1][4-2]</sup>。また、高分子材料は異なるが、C. Liらは熱可塑性ポリウレタンと極性基を有する可塑剤の複合体の屈曲変形が電場印加直後の変形後に徐々に減少することを報告している<sup>[4-3]</sup>。このように、極性基含有化合物と高分子とを混合して複合化した材料と同種類の極性基を直接高分子鎖に導入した材料では電場下における挙動も大きく異なるのではないかと予想される。

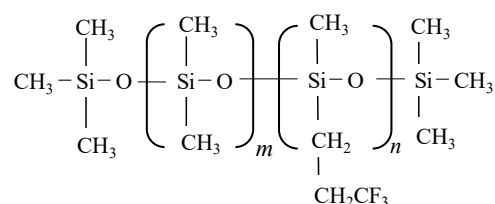
著者が知る限り、極性基含有化合物を PDMS に添加して得られた複合体と同種類の極性基が PDMS 鎖に導入された化合物を架橋する方法で得られた材料の屈曲変形挙動を比較した研究例がない。本章では第 2 章で使用した比較的大きな屈曲変形を示した側鎖にフルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) を有する変性シリコーンオイル (FL) を含有した PDMS/FL 複合体と PDMS の側鎖にフルオロアルキル基と末端にアセチル基を有する脱酢酸の縮合反応を利用して架橋したフルオロシリコーンエラストマー (F-PDMS) を作製した。最終的に、PDMS/FL 複合体と F-PDMS の屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程の関係を比較調査し、屈曲変形機構の解明を検討した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料作製

#### 4.2.1.1 PDMS/フルオロアルキル変性シリコンオイル含有複合体

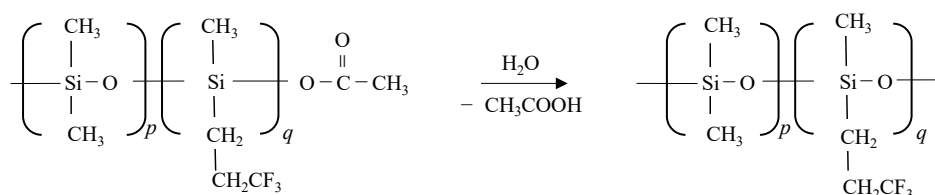
フルオロアルキル基変性シリコンオイルの基本構造を **Figure 4-1** に示す。フルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>) はポリシロキサンのいくつかの側鎖に導入されている<sup>[4-4]</sup>。PDMS/FL 複合体は 2.2.2 節で示した同様な方法により、フルオロ変性シリコンオイルを 40.1 wt%含有した PDMS/FL 40.1 を作製した。



**Figure 4-1.** Molecule structure of fluoroalkyl modified silicone oil (FL)<sup>[4-4]</sup>.

#### 4.2.1.2 フルオロシリコンエラストマー (F-PDMS)

側鎖にフルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) と末端にアセチル基が導入された空気中の湿気で硬化するフルオロシリコンエラストマー(信越化学工業株式会社 1液脱酢酸縮合反応型 FE-123T)を比較として使用した。**Figure 4-2** に反応機構と基本構造の模式図を示す。フルオロシリコンエラストマー (F-PDMS) は FE-123T を直接 PET フィルムに注ぎ、四面式アプリケーションタにより成膜し、室温で 72 時間放置して作製した。



**Figure 4-2.** Schematic cross-linking reaction mechanism of F-PDMS.

### 4.2.2 断面構造

断面画像は 3.2.4 節と同様な方法で撮影した。

### 4.2.3 屈曲変形

屈曲変形は 3.2.8 節と同様な方法で測定した。

### 4.2.4 空間電荷分布形成過程

空間電荷分布形成過程は 3.2.9 節と同様な方法で測定した。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 断面構造

Figure 4-3 (a) と (b) に PDMS/FL 40.1 と F-PDMS の断面画像をそれぞれ示す。PDMS/FL 40.1 は球状相 (平均粒子径  $3.5 \mu\text{m}$ ) がマトリックスドメイン中に分散した相分離を示し、スキン層の無い対称性断面構造を示した。PDMS/FL 40.1 を切断した際に断面から液体のわずかな流出や液滴が観測されたことから球状相は FL 相であり、マトリックスドメインは PDMS と考えられる。球状の FL 相は凝集することなく、均一に PDMS ドメイン中に分散し、加熱硬化後はスキン層の無い対称性断面構造を形成した。他方、F-PDMS は相分離の構造はみられなかった。

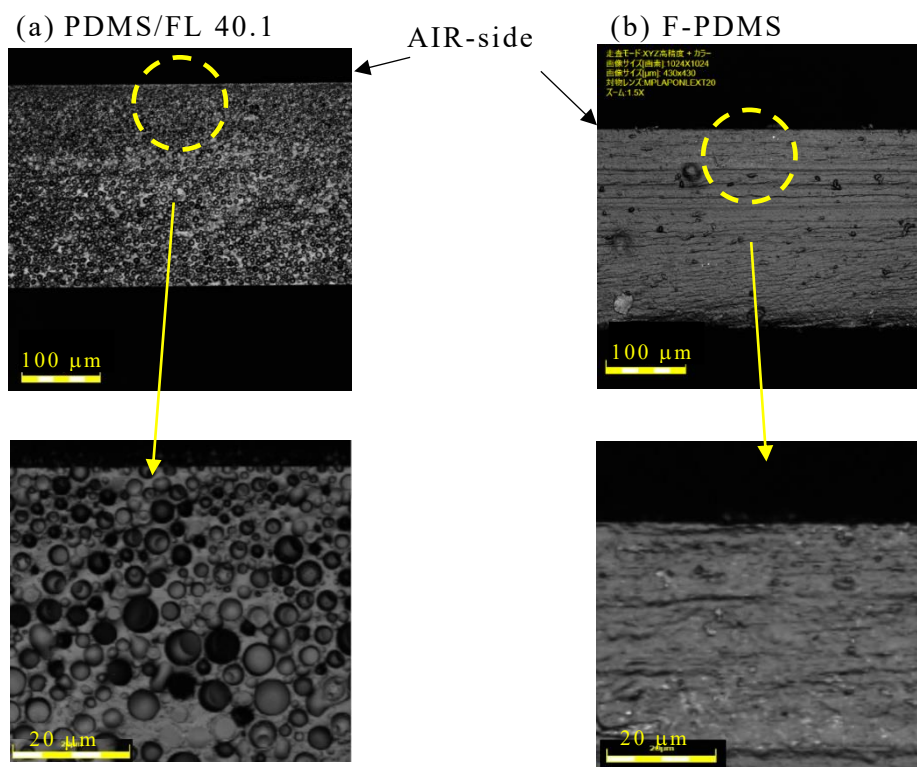
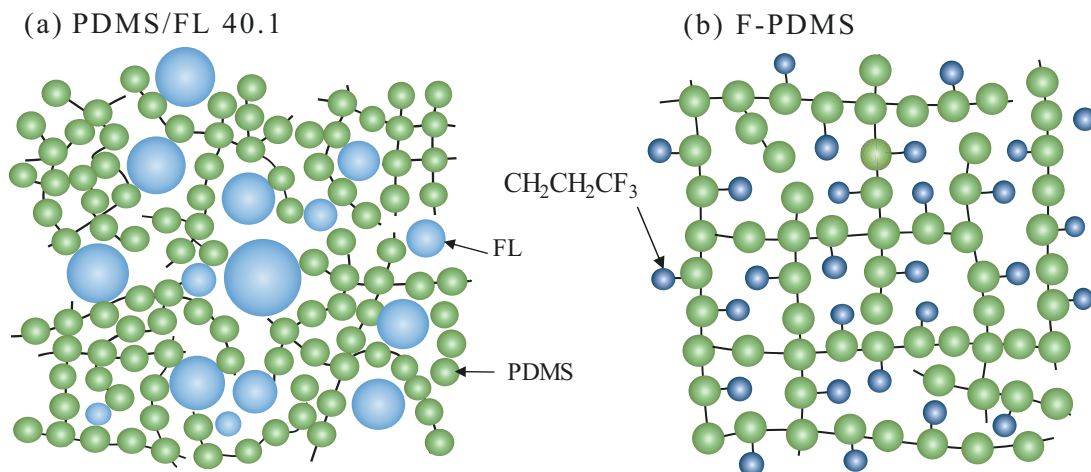


Figure 4-3. Cross-sectional images: (a) PDMS/FL 40.1 and (b) F-PDMS.

**Figure 4-4 (a)** と **(b)** に PDMS/FL 40.1 と F-PDMS の構造模式図をそれぞれ示す。PDMS/FL 40.1 は FL 球状相が PDMS マトリックスドメイン中に均一に分散した相分離構造と考えられる。他方, F-PDMS は PDMS 鎖にフルオロアルキル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ) が結合した緻密で均一な構造と推測される。



**Figure 4-4.** Schematic diagrams of PDMS/FL 40.1 phase-separation structure (a) and F-PDMS polymer structure (b).

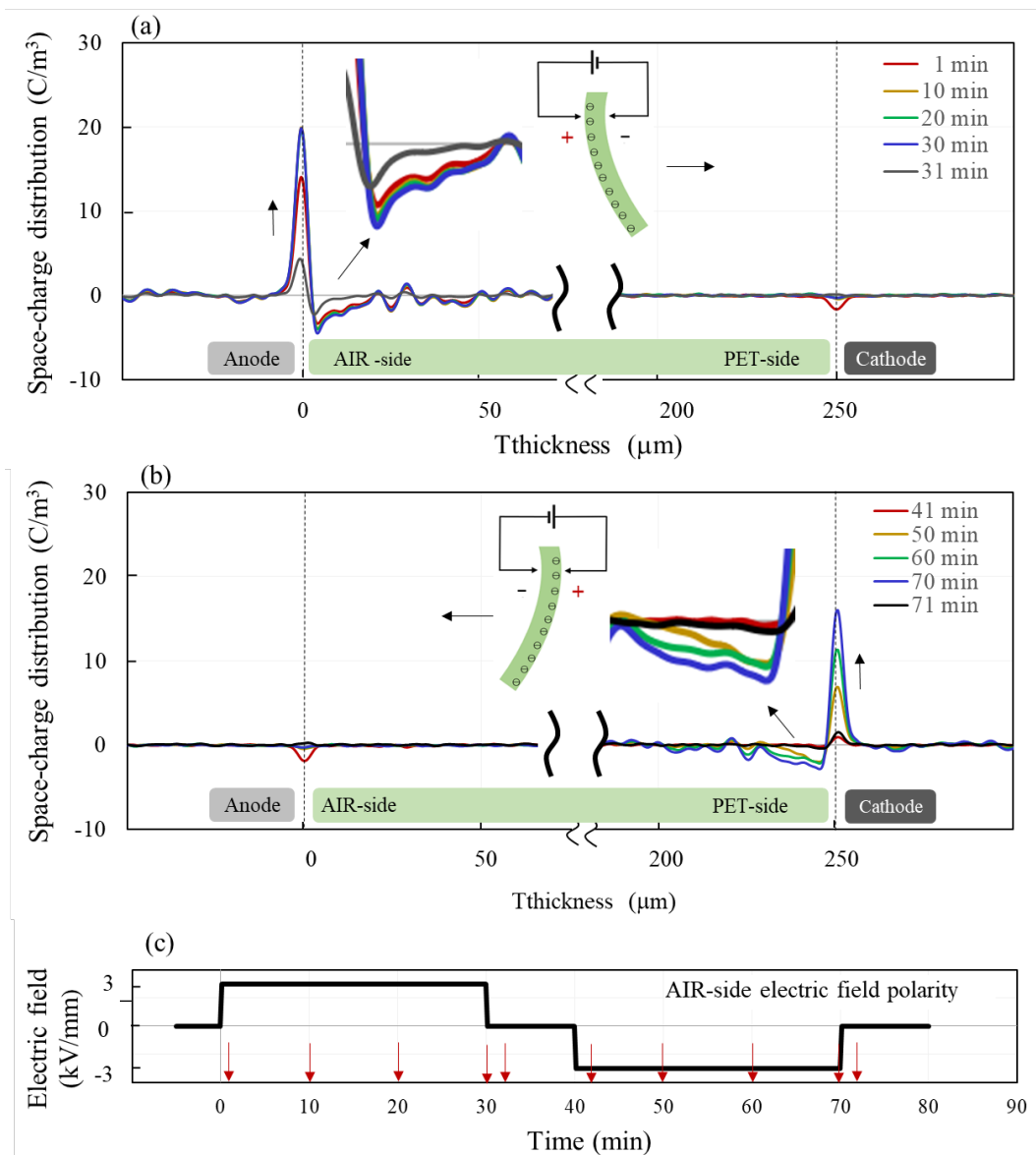
#### 4.3.2 PDMS/フルオロアルキル変性シリコーンオイル含有複合体 (PDMS/FL 40.1)

##### 4.3.2.1 空間電荷分布形成過程

**Figure 4-5 (a)** と **(b)** に PDMS/FL 40.1 の AIR-side 側の電極を陽極と陰極にした場合の空間電荷分布形成過程をそれぞれ示し, **Figure 4-5 (c)** に AIR-side 側電極の電場極性を示す。

**Figure 4-5 (a)** で示すように, AIR-side 側の電極が陽極の場合は陽極/試料界面付近の試料内部に電場印加直後の 1min 後からヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)を示し, 電場印加中のヘテロ電荷ピーク値はわずかに増加した。他方, PET-side 側の陰極/試料界面付近の試料内部は常に電荷蓄積が認められない非対称性空間電荷分布を示した。

AIR-side 側の電極が陰極の場合は, **Figure 4-5 (b)** で示すように, PET-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部に電場印加後, ヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)が徐々に増加した。他方, AIR-side 側の陰極/試料界面付近の試料内部は常に電荷蓄積の無い非対称性空間電荷分布を示した。



**Figure 4-5.** Space-charge distribution of PDMS/FL 40.1: (a) AIR side attached to anode, (b) AIR side attached to cathode and (c) electric field polarity of AIR-side electrode. The dashed line indicates the position of the electrode/specimen interface.

**Figure 4-6** に試料の厚さと空間電荷密度に時間軸を加えた三次元 (3D) プロットカラーマッピングを示す。AIR-side 側と PET-side 側の電極が陽極の場合の陽極/試料界面付近を破線円 **A** と **B** で示す。X 軸は試料の厚さ, Y 軸は時間および Z 軸は空間電荷密度を示し, 赤と青色は正と負電荷の電荷密度をそれぞれ示す。A での電場印加直後から負電荷 (緑色) の蓄積位置と電荷密度がおおむね一定値を示す状態と, B での負電荷の蓄積位置



と電荷密度が徐々に定常状態になる変化の形成過程が三次元的に可視化され、試料内部の非対称性空間電荷分布の形成過程を明瞭に捉えることができた。

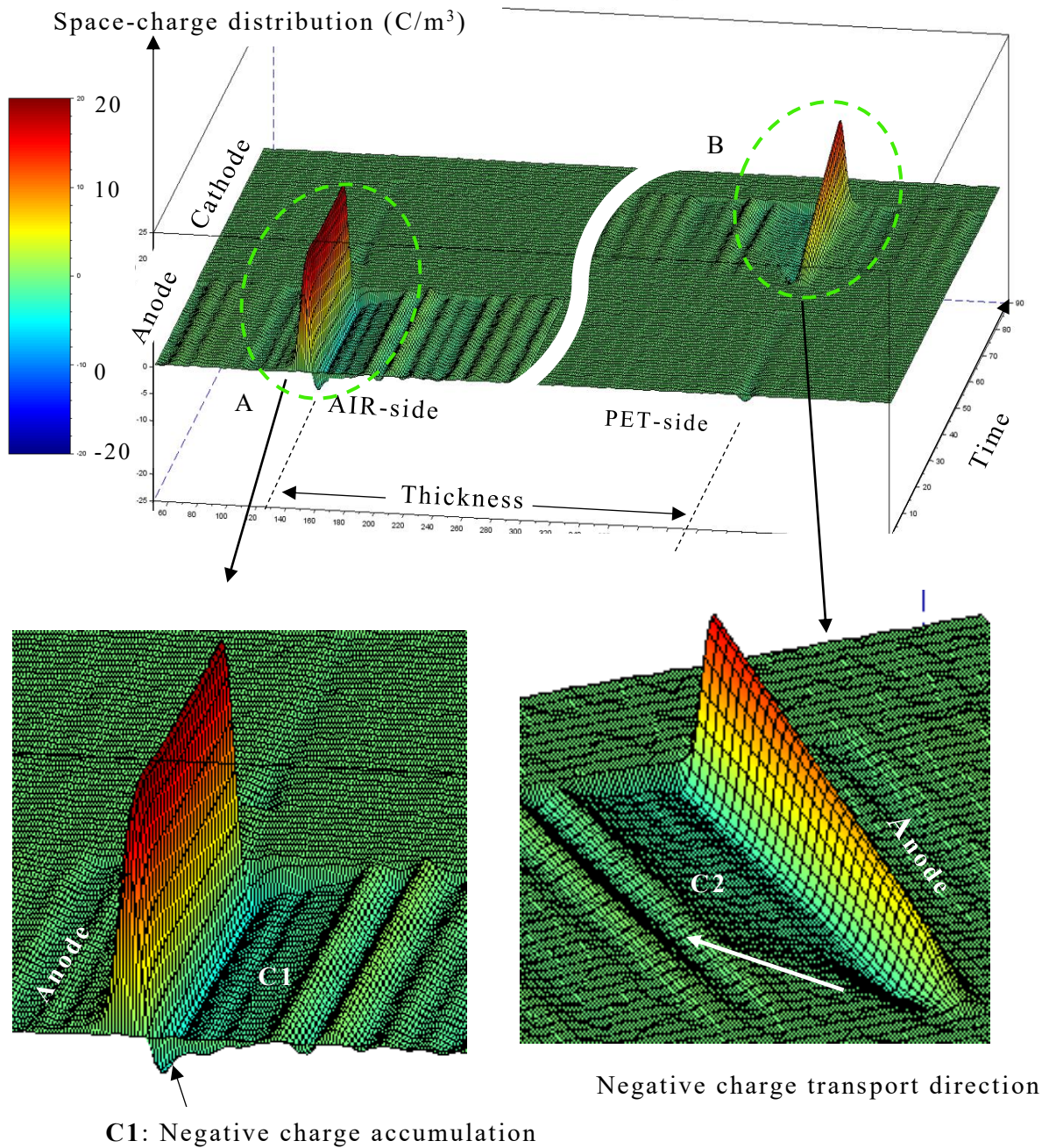


Figure 4-6. Space-charge distribution 3D color mapping of PDMS/FL 40.1.



#### 4.3.2.2 屈曲変形と空間電荷分布形成過程

Figure 4-7 に PDMS/FL 40.1 の  $\pm 3$  kV/mm の電場下における屈曲変形と空間電荷分布形成過程の 2D カラーマッピングを比較したグラフを示す。Figure 4-7 (a) に屈曲変形の時間変化 (黒色線) と陽極/試料界面付近のヘテロ電荷ピーク値の変化 (紺色線) を同じグラフ内に示す。AIR-side 側と PET-side 側電極が陽極の場合のヘテロ電荷ピーク値をそれぞれ C1 と C2 として示した。また, Figure 4-7 (b) に AIR-side 側の電場極性を示し, Figure 4-7 (c) に空間電荷分布の 2D カラーマッピングを示す。

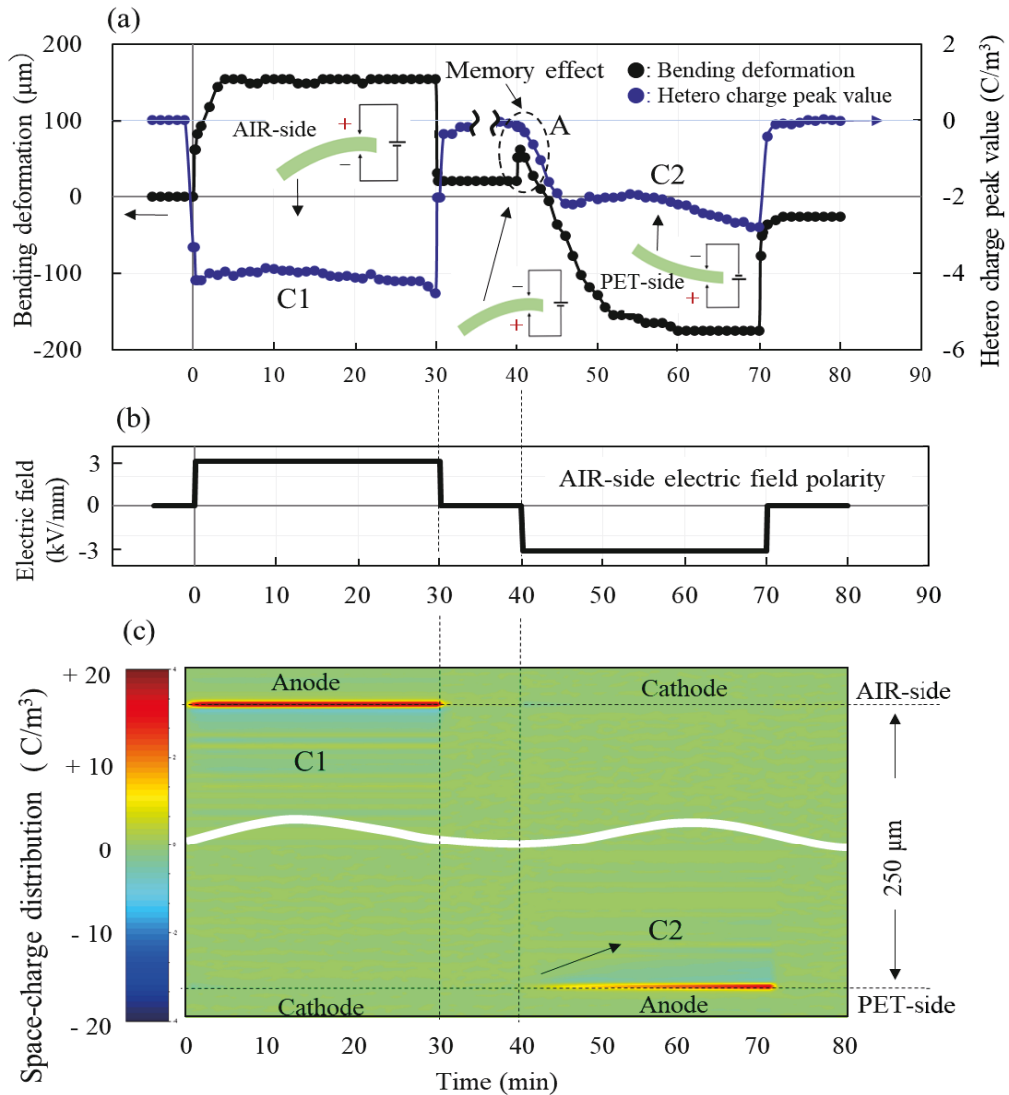


Figure 4-7. Relationship between the bending deformation and space-charge distribution formation process of PDMS/FL 40.1: (a) bending deformation and hetero charge peak value in the vicinity of the anode interface, (b) electric field polarity of AIR-side electrode and (c) space-charge distribution 2D color mapping. Y-axis of (c) represents the position (thickness) inside the sample, and the dashed line parallel to X-axis indicates the position of the electrode. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

**Figure 4-7 (a)** に示すように、AIR-side 側の電極が陽極の場合のヘテロ電荷ピーク値 **C1** は電場印加直後に急激に増加し、その後、おおむね一定値を保った。電場オフ直後の電荷蓄積は大きく減少した。屈曲変形はヘテロ電荷ピーク値の電場印加直後から急激に増加する変化 **C1** に追従するように、陰極 PET-side 側方向に変形し、保持された。電場オフ直後の変形はわずかな歪みを残し元に戻った。

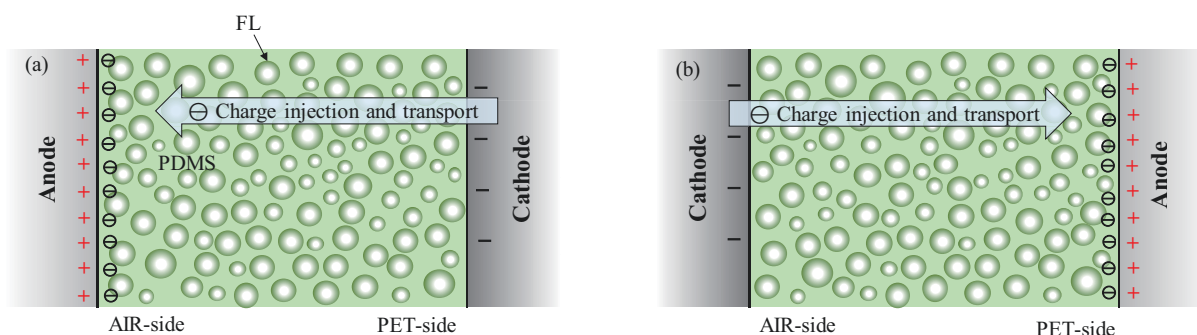
また、電場反転後の PET-side 側の電極が陽極の場合の **C2** は電場印加直後から徐々に増加し、45 min 以降はわずかに増加した。屈曲変形は、破線円 **A** で示すように、いったん、極性を変える前の陽極方向に変形し、徐々に陰極方向に変形するメモリー効果を示した。60 min 以降は定常値を示し、変形は保持された。電場オフ後はわずかの歪みを残し、瞬時に元に戻る挙動を示した。

PDMS/FL 40.1 の屈曲変形は陽極/試料界面付近のヘテロ電荷ピーク値の **C1** と **C2** に同調するように陰極側方向に変形し、電場印加中の屈曲変形は保持された。

#### 4.3.2.3 電荷注入

空間電荷分布形成過程の結果から、陰極からの負電荷の注入が支配的に働き、偏った電荷分布状態を形成したものと考えられる。**Figure 4-8** に電荷の移送に関する模式図をそれぞれ示す。

**Figure 4-8 (a)** で示すように、AIR-side 側の電極が陽極の場合は PET-side 側の陰極から負電荷 $\ominus$ が注入され、AIR-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部に負電荷 $\ominus$ が蓄積した。また、AIR-side 側の電極が陰極の場合は、**Figure 4-8 (b)** で示すように、AIR-side 側の陰極から負電荷 $\ominus$ が注入され、PET-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部に負電荷 $\ominus$ が蓄積した。



**Figure 4-8.** Schematic diagrams of charge transport in PDMS/FL 40.1: (a) AIR-side attached to anode and (b) AIR-side attached to cathode. Electric field: 3 kV/mm.

PDMS/FL 40.1 は表面にスキン層の無い構造の対称性断面構造であり、屈曲変形は陰極方向に変形した。他方、第 3 章で結論したように、同じような対称性断面構造を示した ACT 100%のキャスト溶液で作製した PDMS/CR-U (A100/T0) 42.9 は誘電相である球径 CR-U 相が PDMS に覆われ孤立しており、電荷注入が起きにくい構造となっているため、屈曲変形はほとんど示さなかった。この変形挙動の差は FL が変性シリコンオイルであり、PDMS への混和性は比較的良く、FL 相が PDMS マトリックスに分散していることが考えられ、電荷注入が起きやすい構造と考えられる。

### 4.3.3 フルオロシリコーンエラストマー (F-PDMS)

#### 4.3.3.1 屈曲変形

Figure 4-9 (a) と (b) に F-PDMS の電場  $\pm 3$  kV/mm 下における屈曲変形と AIR-side 側電極の電場極性をそれぞれ示す。屈曲変形は電場印加直後 A では陽極側 (PET-side) 方向に急激に大きく変形し、直ちに減少する緩和現象を示した。変形は電場印加から 10 min 後には電場をかけているにもかかわらず減少し、一定の歪みを残す挙動を示した。40 min の電場極性を反転させた直後の B では、一瞬、極性を変える前の変形方向と同じ PET-side (陰極側) 側方向への変形を示した。その直後の C では陽極 (AIR-side) 側方向への変形を示した。その後、徐々に変形が減少する緩和現象 D を示し、電場極性が反転する前の位置付近まで戻った。また、電場極性の反転直後 C の変形は電場印加開始直後の変形 A に比べて非常に小さかった。

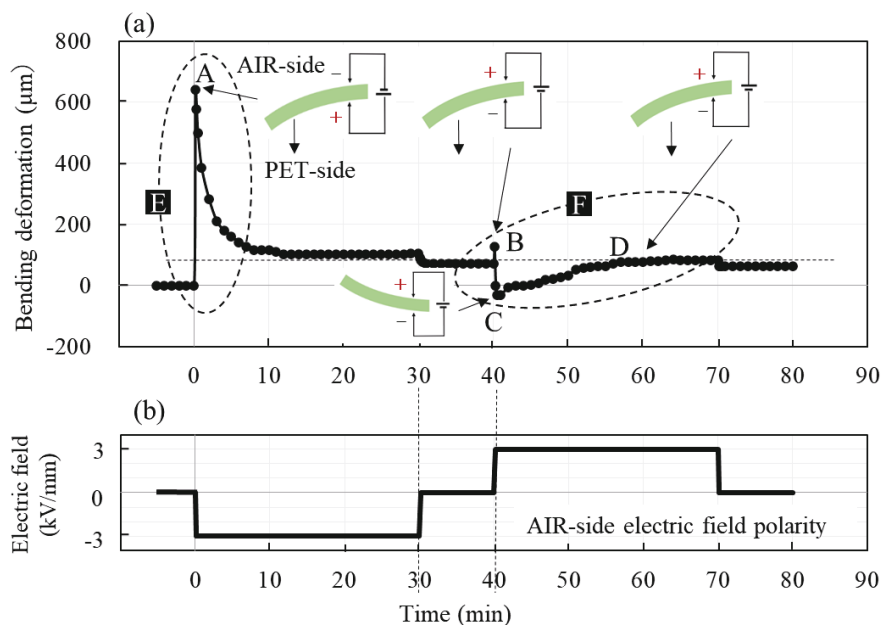
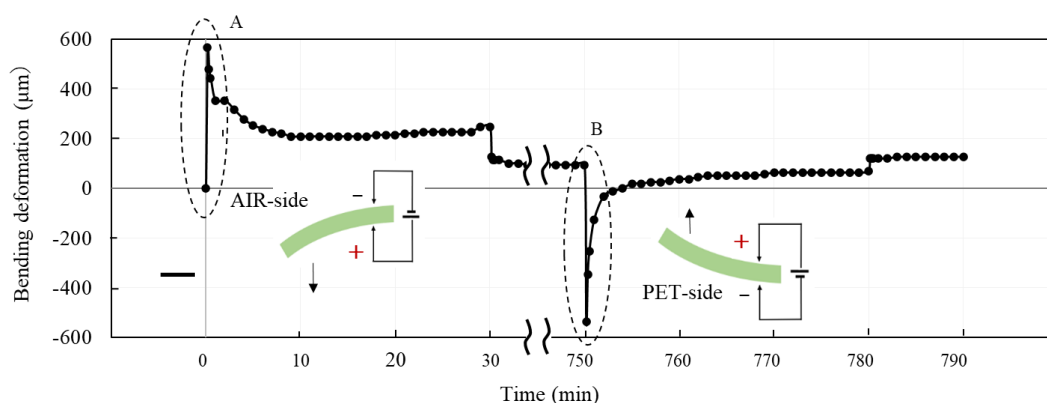


Figure 4-9. Bending deformation of F-PDMS (a) and electric field polarity of AIR-side electrode (b). Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

このように、電場を印加した直後に変形が急激に増加し、直ちに減少する緩和現象に加えて、極性を反転させた直後の変形が極端に少ない挙動を示した。この変形の再現性に関して、電場を 30 min 印加し、電場オフ後に 12h (730 min) 放置した後に、あらためて、電場極性を反転させて電場を印加した屈曲変形を **Figure 4-10** に示す。破線円 **B** で示すように、極性を変えた電場印加直後に、大きく陽極側に変形し、直ちに減少する緩和現象が再現した。



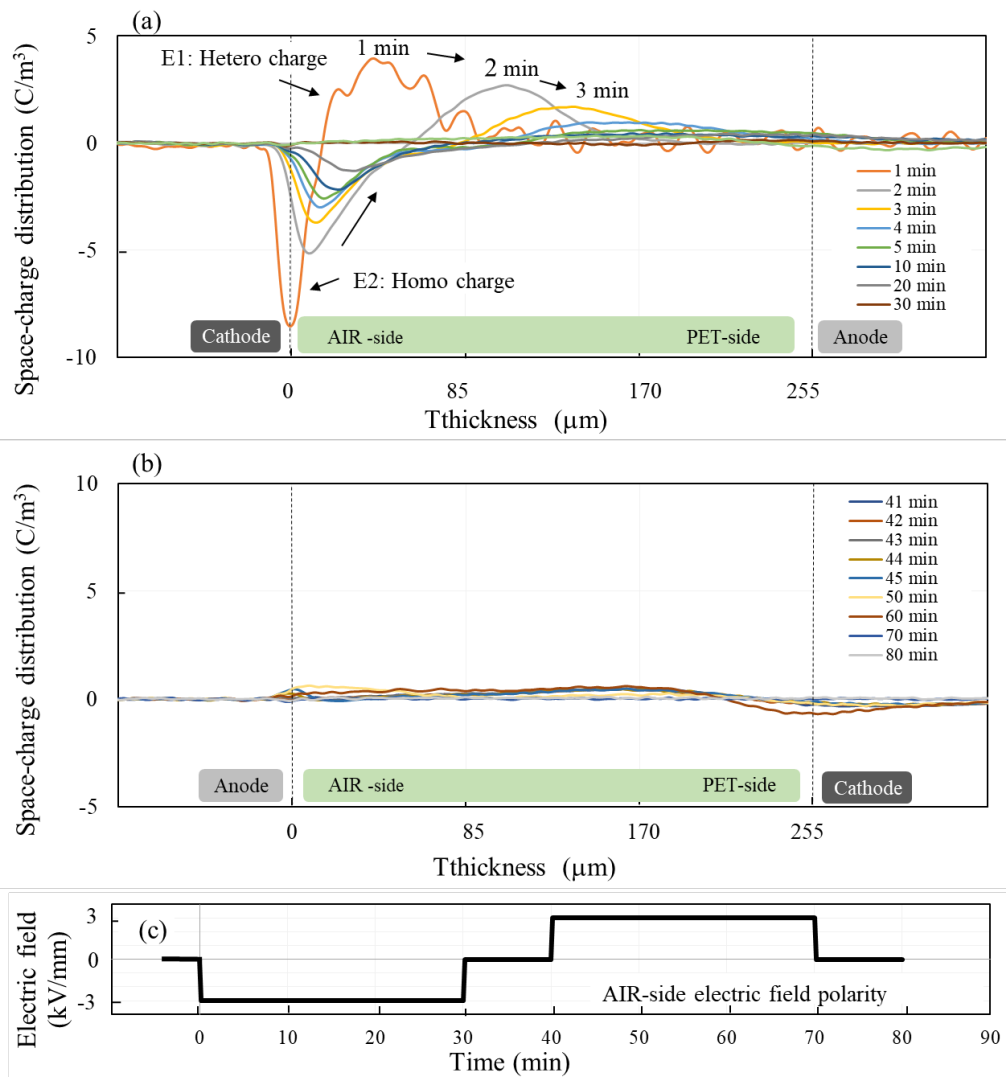
**Figure 4-10.** Long-term bending deformation of F-PDMS. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

#### 4.3.3.2 空間電荷分布形成過程

電場印加直後の陽極側への急激で大きな変形挙動と極性を変えた直後では、ほとんど変形しない特異的な変形挙動を考慮して、空間電荷分布は AIR-side 側と PET-side 側を下部電極 (Al) と上部電極 (SC) にそれぞれ接触させて測定し、電場は AIR-side 側を陰極から陽極に変化させて印加した。**Figure 4-11 (a)** と **(b)** に F-PDMS の AIR-side 側の電極を陰極と陽極にした場合の空間電荷分布形成過程をそれぞれ示し、**Figure 4-11 (c)** に AIR-side 側電極の電場極性を示す。

**Figure 4-11 (a)** に示すように、AIR-side 側の電極が陰極の場合の空間電荷分布は、電場印加直後の陰極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷 **E1** (正電荷) が電場印加直後に急激に発生するが、直ちに減少し試料内部への移送が認められた。30 min 後の電場オフ 10 min の電荷蓄積は認められなかった。また、陰極/試料界面の負のホモ電荷 **E2** (負電荷) は、ヘテロ電荷 **E1** の変化と呼応するように、電場印加直後に直ちに減少し、試料内部への移送が認められた。

極性を反転させて AIR-side 側の電極を陽極にした場合の空間電荷分布を **Figure 4-11 (b)** に示す。電場印加直後から AIR-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部には電荷蓄積の無い分布を示した。



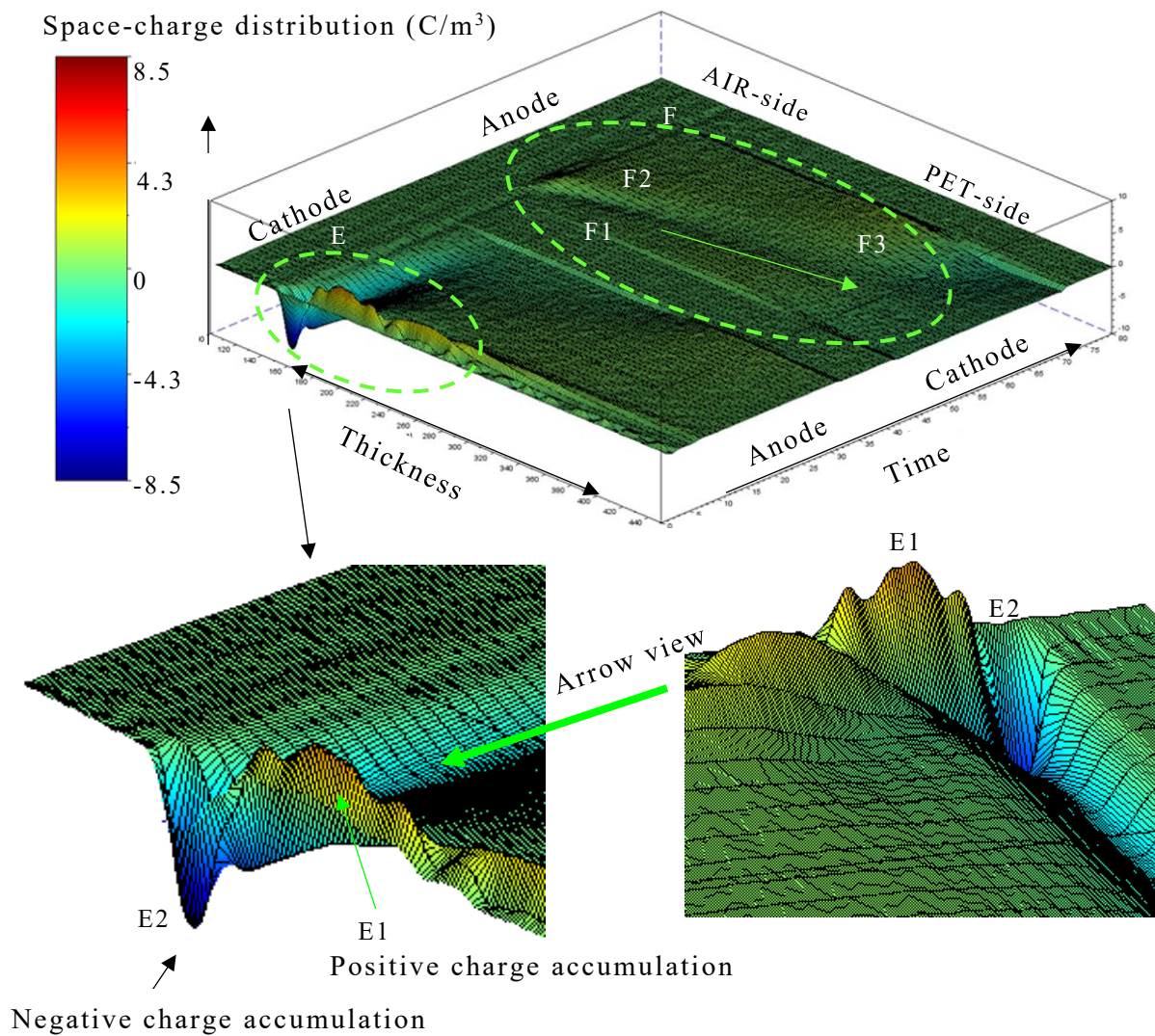
**Figure 4-11.** Space-charge distribution formation process of F-PDMS: (a) AIR-side attached to cathode, (b) AIR-side attached to anode and (c) electric field polarity of AIR-side electrode. The dashed line indicates the position of the electrode/specimen interface. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

**Figure 4-12** に F-PDMS の空間電荷分布形成過程の 3D カラーマッピングを示す。ここで、**Figure 4-9** に示した屈曲変形の時間変化の破線円 **E** と **F** の電荷分布の形成状態を **Figure 4-12** 内にそれぞれ **E** と **F** で示す。X 軸、Y 軸および Z 軸は試料厚さ、時間および空間電荷密度をそれぞれ示し、赤と青色は正と負電荷をそれぞれ示す。

**Figure 4-12** の破線円 **E** に示すように、電場印加直後に陰極/試料界面付近の試料内部のヘテロ電荷蓄積 **E1** (正電荷) とホモ電荷 **E2** (負電荷) の急激な変化を 3D マッピングにより明瞭に捉えることができた。



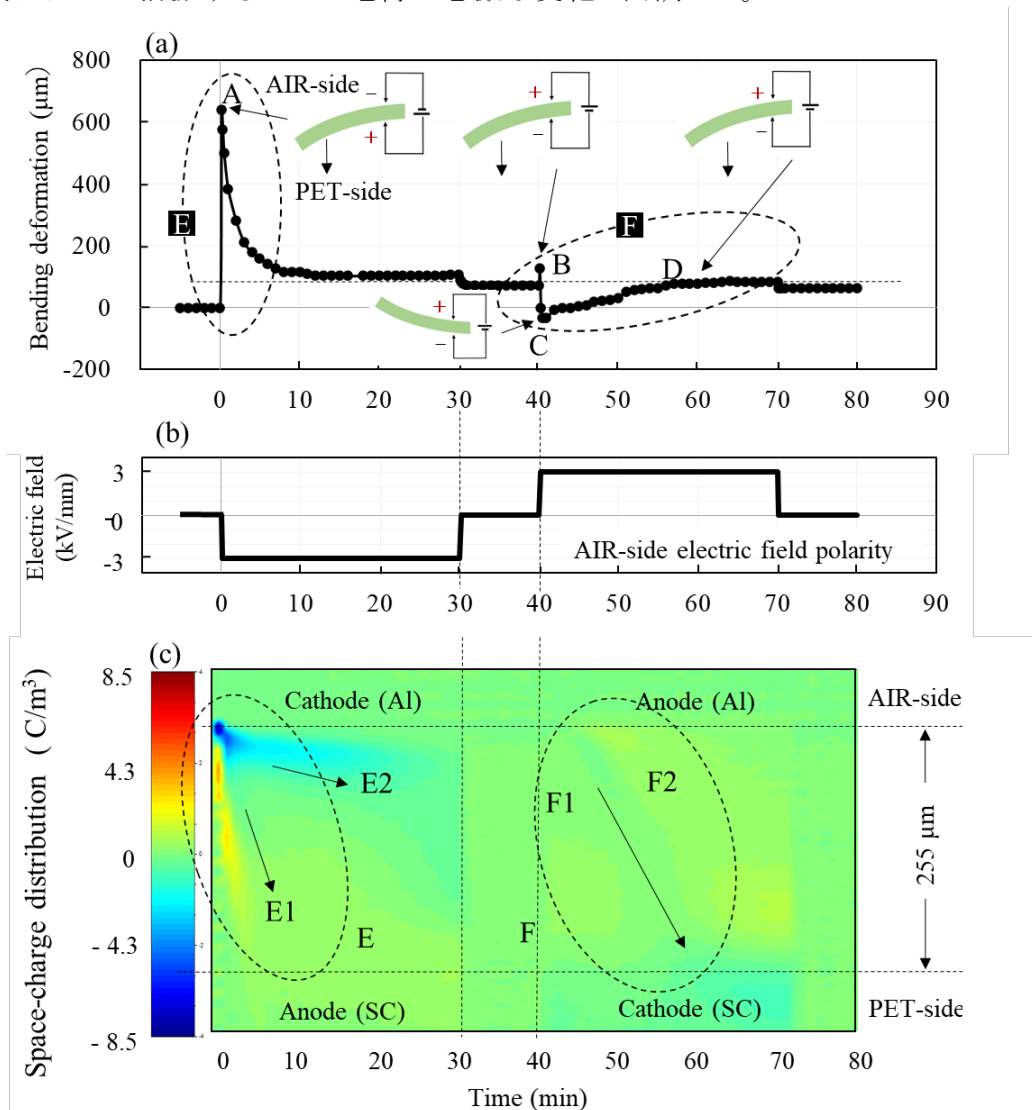
他方, AIR-side 側の電極を陽極に反転した場合は, 破線円 **F** に示すように, 電場印加直後の AIR-side 側の陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷 **F1**(負電荷)が, わずかに認められ陰極側方向への移送を示した。同時にホモ電荷 **F2**(正電荷)が陰極方向に広がり, 試料内部には陽極から陰極方向に向かう正電荷と負電荷の界面が形成され, 時間とともに陰極/試料界面付近の試料内部に少量のヘテロ電荷の蓄積 **F3**(正電荷)が形成された。



**Figure 4-12.** Space-charge distribution 3D color mapping of F-PDMS.

### 4.3.3.3 屈曲変形と空間電荷分布形成過程

**Figure 4-13 (a)**, **(b)** および **(c)** に F-PDMS の  $\pm 3$  kV/mm の電場をかけたときの屈曲変形と AIR-side 側の電極の電場極性および空間電荷分布形成過程の 2D カラーマッピングをそれぞれ示す。**Figure 4-13 (a)** の破線円 **E** で示すように、屈曲変形は電場印加直後に PET-side 側の陽極方向に大きく変形し、その後、徐々に変形は減少した。この急激な変形挙動は、**Figure 4-13 (c)** の破線円 **E** で示すように、AIR-side 側の陰極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷 (正電荷: 橙色) **E1** が瞬時に発生し、その後、直ちに減少し、5 min 後にはほぼ消滅するヘテロ電荷の急激な変化と同調した。



**Figure 4-13.** Relationship between the bending deformation and space-charge distribution formation process of F-PDMS: (a) bending deformation, (b) electric field polarity of AIR-side electrode and (c) space-charge distribution 2D color mapping. Y-axis of (c) represents the position (thickness) inside the sample and the dashed line parallel to x-axis indicates the position of the electrode. Electric field:  $\pm 3$  kV/mm.

他方、極性反転後の屈曲変形は、**Figure 4-13 (a)** の破線円 **F** で示すように、極性を変える前の変形方向と同じ PET-side 側方向に変形を示し、即座に AIR-side 側の陽極方向に少量の変形を示した後、なだらかな緩和現象を示した。この変形挙動は **Figure 4-13 (c)** の破線円 **F** で示した負電荷 **F1** と正電荷 **F2** の蓄積状態と **F1/F2** 界面が陰極方向へ移動する変化が関与していると考えられるが、電荷密度も小さく明瞭に捉えることができなかった。

#### 4.3.4 PDMS/FL と F-PDMS の屈曲変形挙動の違い

フルオロアルキル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ) 基を有した変性シリコンオイル含有複合体 PDMS/FL 40.1 では、陽極/試料界面付近の試料内部に蓄積した負電荷蓄積が陰極方向への変形を誘引し、電場印加中の変形は保持された。他方、PDMS 鎖にフルオロアルキル基が結合した F-PDMS では、電場印加直後に陰極/試料界面付近の試料内部に正電荷蓄積の急激な増加と減少が認められた。屈曲変形挙動は陽極側への大きな変形後に減少する緩和現象を示し、PDMS/FL とは異なる変形挙動を示した。

F-PDMS の瞬間的な高速で大きな変形を示した挙動は高分子鎖に連結した局所で誘起されたミクロの歪みが高分子鎖を通して高速に伝搬し、俊敏にマクロの歪みに変換され、急激な電荷の移送とともにマクロの歪みは急速に減少したものと考えられる。他方、PDMS/FL 40.1 は誘電相 FL が球状に相分離をしているため、電荷の移送は誘電体相と絶縁体相の境界をまたぐことになり、歪みは低速の伝搬となった。F-PDMS と比較して緩慢な屈曲変形を示したが、電場印加中の緩和現象が認められず、変形は保持された。

Y. Huang らは 電場下の高分子誘電体は半導体と同じように形態、分極、化学的欠陥、不純物などを要因とした局在化したエネルギー分布の状態があり、誘電性高分子の電荷輸送特性はおもに局在状態のトラップのエネルギー状態によって決定されると報告している<sup>[4-5]</sup>。また、シリコンエラストマーの絶縁破壊特性に関して、W. Wang らは架橋構造の PDMS は分子鎖と架橋間の相互作用により深いホールトラップの存在を明らかにしており、空間電荷分布の測定により正電荷の移送を報告している<sup>[4-6]</sup>。

これらの報告例から、PDMS/FL 40.1 の屈曲変形機構は極性基含有化合物 FL による負電荷の移送が支配的であると考えられる。他方、F-PDMS の屈曲変形機構は電場印加直後の陰極付近の局在しているホールトラップによる正電荷の移送 (**Figure 4-13** で示した **E1**) と PDMS 鎖に結合したフルオロアルキル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ) に由来する負電荷の移送 (**Figure 4-13** で示した **E2**) の相乗効果により誘起され、おもに正電荷蓄積変化 (**E1**) が支配的に影響したものではないかと考えられる。



ただし、市販されている PDMS は補強材(シリカ)、増量剤(炭酸カルシウム、タルクなど)、耐熱性付与剤(酸化鉄、酸化セリウムなど)、難燃剤(酸化チタン、カーボンなど)、接着補助剤(シランカップリング剤)、接着促進剤(有機金属化合物)などが添加<sup>[4-7]</sup>されている点を十分に考慮しなければならず、電荷の移送と変形機構の解明は複雑である。

#### 4.4 結論

第4章ではフルオロアルキル基変性シリコンオイル含有 PDMS/FL 複合体と PDMS 鎖にフルオロアルキル基が結合したフルオロシリコンエラストマー (F-PDMS) を作製して、屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程を検討した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) PDMS/FL 40.1 の屈曲変形は電場印加直後から陽極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(負電荷蓄積)が形成され、常に陰極方向に変形が保持された。
- 2) F-PDMS は陰極/試料界面付近の試料内部にヘテロ電荷蓄積(正電荷蓄積)が電場印加直後に発生し、その後、急速に減少する空間電荷分布形成過程を示した。屈曲変形は試料内部のヘテロ電荷蓄積の変化と同調して、電場印加直後に俊敏に大きく陽極側に変形し、その後、急速に減少する緩和現象を示した。
- 3) 屈曲変形挙動は電極/試料界面付近の試料内部のヘテロ電荷蓄積変化と同調しており、屈曲変形機構は空間電荷分布形成過程により説明が可能である。

#### 参考文献

- [4-1] 平井利博, ソフトアクチュエータの材料・構成・応用技術, 第2章 第1節, 誘電ポリマーアクチュエータゲル, S & T 出版, 75-92 (2016).
- [4-2] M. Watanabe, N. Wakimoto, H. Shirai, T. Hirai, Bending electrostriction and space-charge distribution in polyurethane films, *J. Appl. Phys.*, **94** (4), 2494-2497 (2003).
- [4-3] C. Li, H. Xia, Q. Ni, Actuation Characteristics and Mechanism of Electro-active, *Langmuir*, **36**, 14933-14941 (2020).
- [4-4] 信越化学工業株式会社, 変性シリコンオイル, (2021).

- [4-5] Y. Huang, L. S. Schadler, On the nature of high field charge transport in reinforced silicone dielectrics: Experiment and simulation, *J. Appl. Phys.*, **120**, 055101 (2016).
- [4-6] W. Wang, Y. Tanaka, T. Takada, S. Li, Space charge analysis and trap evaluation in silicone rubber, *conference Proceedings of ISEIM*, 176-179 (2017).
- [4-7] 山谷正明, シリコン大全集, 第 5 章 5.4 付加反応型シリコンゴム, 日刊工業新聞社, 155-170 (2016).

## 第 5 章 電場下の極性基含有化合物の挙動

### 5.1 緒言

直流電場下で PDMS/極性基含有化合物複合体の屈曲変形機構は電荷の偏りである非対称性空間電荷分布により誘起され、電極/試料界面付近の試料内部の電荷蓄積が屈曲変形挙動に重要な役割を担っていることを確認した。表面抵抗率、インピーダンス、空間電荷分布形成過程などにより、電荷の移送が電場下で起きていると考えたが、複合体内の電荷担体および分極源の特定には至っていない。シアノエチルスクロース (CR-U) を含有した PDMS/CR-U 複合体およびフルオロアルキル変性シリコーンオイル (FL) を含有した PDMS/FL 複合体は球状の誘電成分が架橋構造の PDMS マトリックスに分散した構造であった。このような構造を示すことから、極性基含有化合物が片側の電極方向に移動するような、誘電体のイオン化による溶媒の牽引機構<sup>[5-1]-[5-3]</sup> で屈曲変形を誘起しているとは考え難く、複合体内で電荷の移送が非対称な電荷蓄積を誘引したと考えられる。電場下で PDMS 自体の屈曲変形はほとんど認められず PDMS/極性基含有化合物複合体は屈曲変形が認められることから、極性基含有化合物が電荷の移送に関与していることが示唆される。

第 5 章では極性基含有化合物の電場下における二種類の流動現象を観測することにより、極性基含有化合物が電荷担体になり得るのかを調査した。まず、大小二つのガラス製ペトリ皿を使用し、リング状の溝を作製した。溝に 2 mm 間隔の相対する格子状の陽極と陰極電極を設置し、容器に PDMS 溶液、CR-U、FL などの溶液を入れ、電場下の流動方向と速度を測定した。次に、テフロン製ペトリ皿に 2.16 mm 間隔の相対する平板上の陽極と陰極電極を設置し、ペトリ皿に溶液を入れ、電場下の陽極側と陰極側の溶液上昇値を測定する方法により極性基含有化合物の電荷担体としての可能性を調査した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 溶液の調製

2.2.2 節と同様な方法で調製した PDMS 溶液 (SILPOT184:CAT184 = 10:1) と Table 2-2 で示した FL、CR-U およびカルボキシル変性シリコーンオイル (CBX) を使用した。CR-U は高粘度のため THF 50 wt% 溶液の CR-U (T) を調製し、比較として THF の流動現象も測定した。CR-U 以外の極性基含有化合物は THF で希釈することなく、そのまま測定した。Table 5-1 に使用した溶液の粘度を示す。CR-U (T) の粘度は 3.2.2 節で示

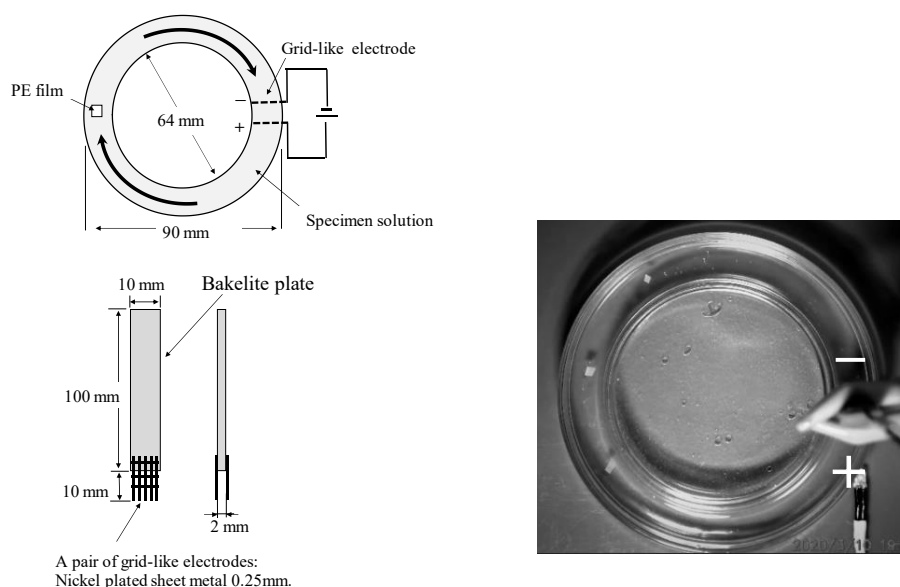
した同様な方法で測定した。

**Table 5-1.** Viscosity of PDMS and polar group-containing compounds solution.

Solution name	Viscosity (Pa·S)	
PDMS	7.0	[5-4]
CR-U (T)	$17.4 \times 10^{-3}$	
THF	$0.6 \times 10^{-3}$	[5-5]
FL	1.3	[5-6]
CBX	2.0	[5-6]

### 5.2.2 溶液流動

電場下の溶液流動と溶液上昇値の測定は平井らの手法<sup>[5-2][5-3]</sup> にならった。**Figure 5-1** に溶液流動実験に使用した測定装置の模式図を示す。外形 90 mm, 内径 86 mm, 深さ 18 mm のガラス製ペトリ皿の内側に外形 64 mm, 内径 60 mm, 深さ 16 mm のガラス製ペトリ皿を取り付けたガラス容器を準備した。長さ 100 mm, 幅 10 mm, 厚さ 2 mm のベークライト板に幅 0.5 mm, 厚さ 0.3 mm のニッケルメッキシートを格子状にした電極を作製した。電極間の距離を 2 mm とし、溶液との浸漬深さが 10 mm になるように設置した。ガラス容器に各溶液を十分に満たし、格子状電極が溶液に浸漬した状態で電場を 400 V/mm を印加した。溶液の流動を PE フィルムの小片を浮かせ、溶液の流れる回転方向と速度を上部からデジタル顕微鏡で PE フィルムの動きを観測した。右回りの流れは陰極から陽極方向への流れを示し  $\rightarrow +$  と表示した。また、流速を  $+$  で示した。



**Figure 5-1.** Schematic diagram of solution flow under an electric field.

### 5.2.3 溶液上昇

Figure 5-2 に溶液上昇実験の装置を示す。長さ 100 mm, 幅 10 mm, 厚さ 2 mm の銅貼り積層板を使用し, 2.16 mm の間隔で向かい合う左右の電極を作製した。各極性基含有化合物の溶液をテフロン製ペトリ皿に浸し, 上部から電極を浸漬した状態で電場 0 ~ 400 V/mm を印加した。電場印加後の陽極と陰極の溶液の上昇値をデジタル顕微鏡で測定した。電場印加後の陽極側上昇値と陰極側の上昇値をそれぞれ  $h^+$  と  $h^-$  と定義し, 溶液の上昇値 (Climbing height)  $\Delta h$  を  $h^+$  と  $h^-$  の差とした。

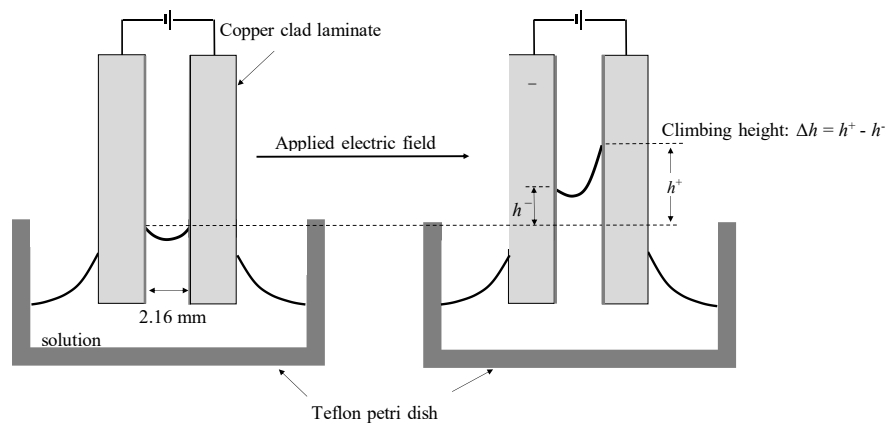


Figure 5-2. Schematic diagram of solution climbing under an electric field.

また, 同時に Figure 5-3 で示す回路で電流値を測定した。被測定物 (検体溶液) に印加された試験電圧  $V_0$  は被測定物の絶縁抵抗  $R_x$  とシャント抵抗  $R_s$  1 k $\Omega$  (金属皮膜固定抵抗: 抵抗値許容差 $\pm 1\%$ ) により分圧され, 電流  $I_R$  は分圧された電圧  $V_s$  を DSO で測定し, オームの法則により算出した。

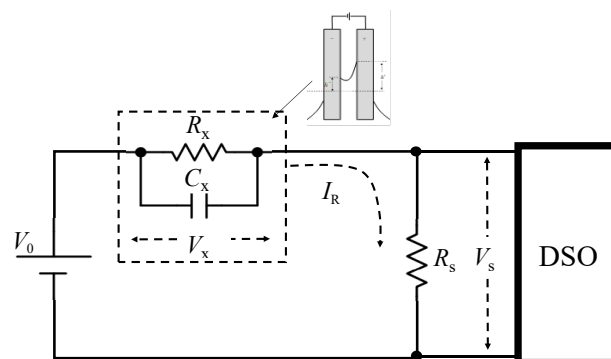


Figure 5-3. Measurement method of current.  $V_0$ : High voltage,  $R_x$ : Specimen resistance,  $V_x$ : Specimen capacity,  $R_s$ : Shunt resistance 1 k $\Omega$ ,  $V_0 = V_x + V_s$ .

$$I_R = V_s / R_s.$$

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 溶液流動

**Table 5-2** に電場下の溶液の流れ方向と溶液流動速度を示す。CR-U (T) は  $- \rightarrow +$  方向へ流れるが、THF が逆の  $+ \rightarrow -$  方向へ高速で流れたことから CR-U は  $- \rightarrow +$  方向へ流れるものと考えられる。また、FL の速度は遅いが  $- \rightarrow +$  方向へ流れた。この  $- \rightarrow +$  方向へ流れる結果は、陰極から負電荷が注入され、負電荷間の反発と陽極との引力により流れが発生したと考えられる。負電荷は陽極上で中和され溶液は電場印加状態では連続的に流れることができる。CBX と PDMS 溶液は流動現象を示さなかった。

**Table 5-2.** Solution flow and climbing height under an electric field.

Solution name	Solution flow direction and velocity. Electric field: 400 V/mm.		Climbing height ( $\mu\text{m}$ ) 370 V/mm		
	Flow direction	Velocity (mm/min)	$h+$	$h-$	$\Delta h$
CR-U (T)	$- \rightarrow +$	41	2,901	2,096	805
THF	$+ \rightarrow -$	-281	1,354	1,612	-258
FL	$- \rightarrow +$	2	1,290	580	710
CBX	No flowing	0	32	32	0
PDMS	No flowing	0	0	0	0

$+ \rightarrow -$ : Counterclockwise,  $- \rightarrow +$ : Clockwise

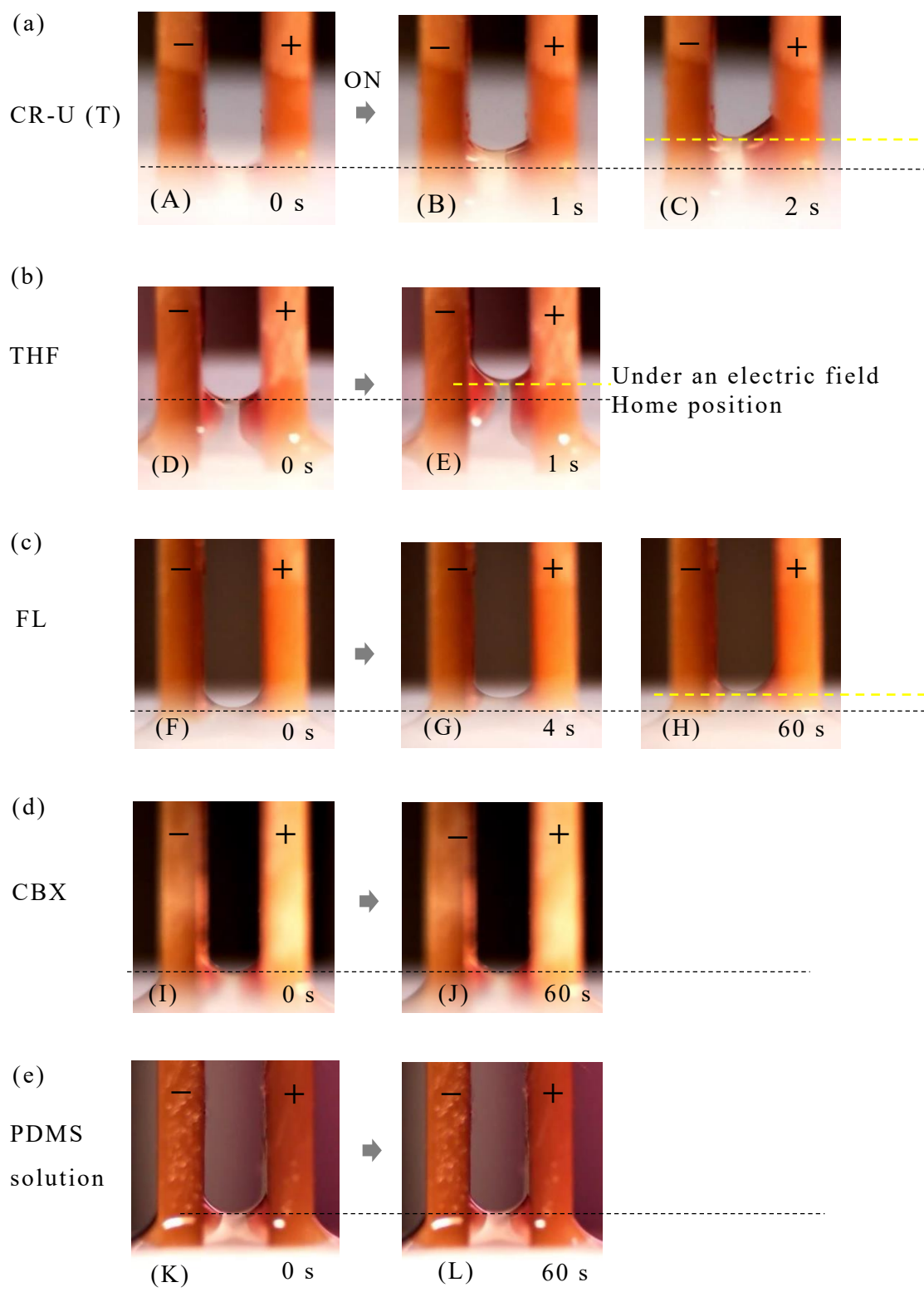
#### 5.3.2 溶液上昇

**Table 5-2** に溶液上昇値 (Climbing height) と **Figure 5-4** に各溶液の電場印加 (370 V/mm) 直後からの溶液上昇状態をそれぞれ示す。

**Figure 5-4 (a)** の **(B)** に示すように、CR-U (T) の溶液上昇は電場印加の 1 s 後には陽極と陰極側の高さは等しいが、2 s 後 **(C)** には陽極側が高くなる非対称性を示した。他方、THF は **Figure 5-4 (b)** の **(E)** に示すように、電場印加の 1 s 後に陰極側が高くなる上昇を示した。このことから、CR-U は陽極側に上昇する非対称性を示すと考えられる。

また、**Figure 5-4 (c)** の **(G)** に示すように、FL は電場印加 4s 後では陽極と陰極側の上昇値は等しいが、60 s 後 **(H)** には徐々に陽極側が高くなる非対称的な上昇現象を示した。

CBX と PDMS 溶液は **Figure 5-4 (d)** と **(e)** にそれぞれ示すように、印加直後から陽極と陰極側の上昇値の差は観測されず、対称的な上昇を示した。

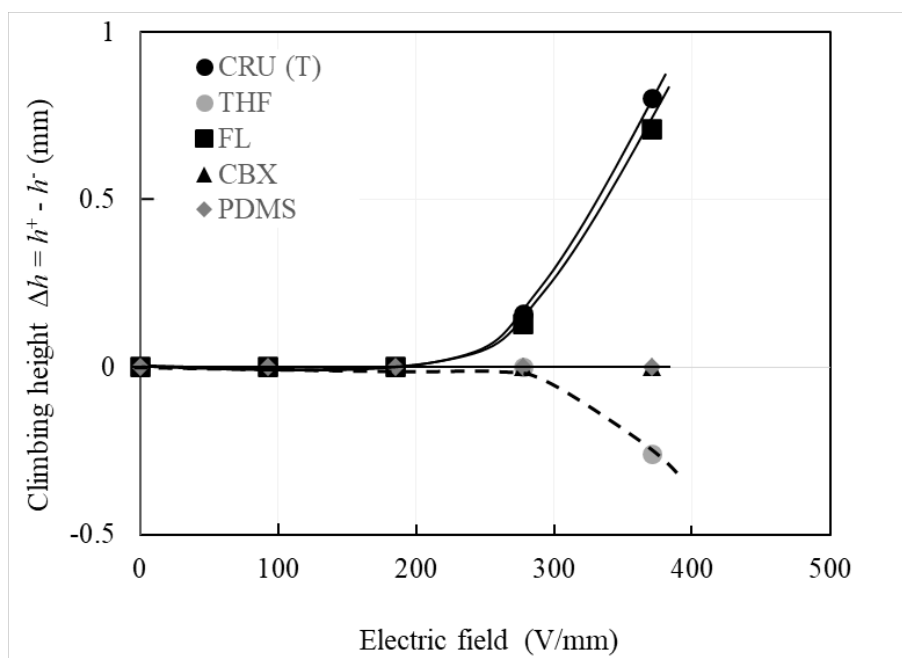


**Figure 5-4.** Climbing phenomenon under an electric field: (a) CR-U (T), (b) THF, (c) FL, (d) CBX and (e) PDMS solution. Electric field: 370 V/mm.

**Figure 5-5** に溶液上昇値と電場の関係を示す。CR-U (T) と FL 溶液の上昇値は電場が 280 V/mm を超えるあたりから急激に増加した。CR-U (T) と FL 溶液の非対称的な上昇現象は電場下で陽極から陰極方向への溶液の流れが発生し、陽極側が陰極側よりも高くなる非対称な圧力生成が電荷注入によって誘起されたと考えられる。溶液上昇値の非対称性の上昇現象はマクスウェル応力と、それぞれの溶液の極性基による電荷の移送との相乗効果と考えられる。

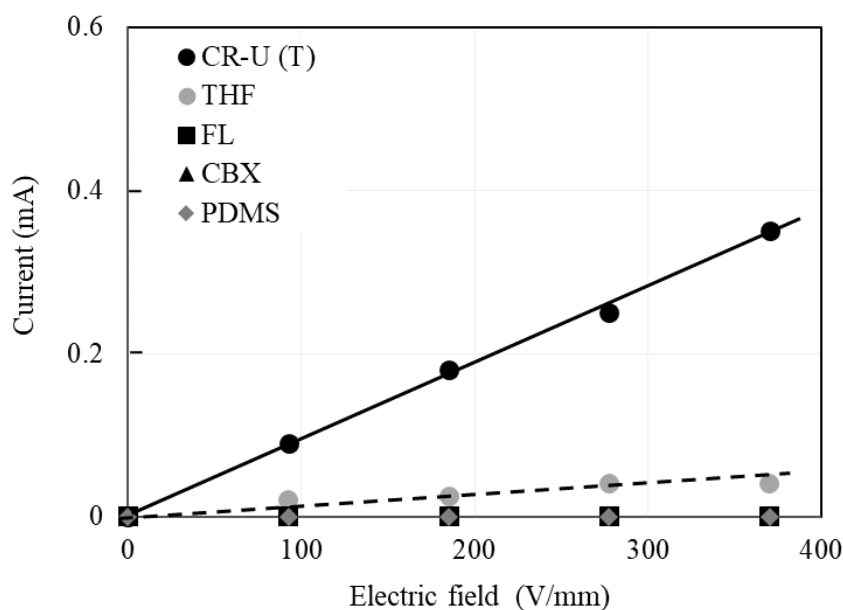
**Figure 5-6** に溶液上昇値の測定時に得られる電流値を示す。電流値は CR-U (T) と THF だけが観測され、電場の増加とともに増加した。他の溶液の電流値は観測できなかった。

CBX の電場下の流動現象および溶液上昇現象は観測されなかった。CBX は溶媒で希釈せずに、本研究で使用した粘度の高い材料をそのまま使用した。流動現象や溶液上昇が観測されなかったのは粘度の影響を受けたためではないかと考えられる。加えて、使用した高電圧電源装置の電圧の仕様限界と電極間距離の制約もあり、屈曲変形と空間電荷分布の測定時の電場 (3 kV/mm) よりも小さな電場下でしか測定できなかった点も要因と考えられ、今後の課題である。



**Figure 5-5.** Relationship between the solution climbing height and electric field.





**Figure 5-6.** Relationship between the current and electric field.

#### 5.4 結論

第 5 章では電荷担体の存在を明らかにするため、PDMS 溶液と各極性基含有化合物の電場下の流動現象と陽極と陰極での溶液上昇差の測定を行うことにより、極性基含有化合物が電荷担体になり得るのかを調査した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) CR-U と FL 溶液の溶液流動は陰極から陽極の方向へ流動し、溶液上昇は陽極側が高くなる圧力差を示した。これは陰極からの負電荷注入による陽極側への負電荷の移送によるものと考えられ、CR-U の  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  基と FL の  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  基が電荷の移送を担っていると考えられる。
- 2) 屈曲変形はシアノエチルスクロース (CR-U) とフルオロアルキル基変性シリコーンオイル (FL) に由来することが示唆された。

## 参考文献

- [5-1] T. Hirai, T. Ueki, M. Takasaki, Electrical Actuation of Textile Polymer Materials, *JFBI*, **1** (1), 1-6 (2008). doi:10.3993/jfbi06200801
- [5-2] T. Hirai, J. Zheng, M. Watanabe, Solvent-drag bending motion of polymer gel induced by an electric field, Proceedings Volume 3669, Smart Structures and Materials 1999: Electroactive Polymer Actuators and Devices; (1999) <https://doi.org/10.1117/12.349679>
- [5-3] J. Zheng, C. Xu, T. Hirai, Electromechanical nonionic gels, *New journal of Physics*, **10**, (2008).
- [5-4] THE DOW CHEMICAL COMPANY SALES SPECIFICATION, (2019).
- [5-5] 三菱ケミカル株式会社, テトラヒドロフラン (THF), (2022).  
[https://www.m-chemical.co.jp/products/departments/mcc/c4/product/-1200294\\_7124.html](https://www.m-chemical.co.jp/products/departments/mcc/c4/product/-1200294_7124.html)
- [5-6] 信越化学工業株式会社, 変性シリコーンオイル, (2021).

## 総括

近年、高分子材料は他の有機材料や無機材料などと複合化することにより、材料自体が環境の変化に応じて適切かつ自律的に機能する材料として、情報技術や加工技術などの周辺技術と協奏的に発展している。光、温度、圧力、電場、磁場などの環境変化を鋭敏に感知することにより、形状、物性などを可逆的に制御できる自律応答材料が注目されている。なかでも、電場による形状変化である電場応答機能を制御可能にした高分子アクチュエータは従来型のアクチュエータと比較して、柔軟性、軽量、成形性、設計の自由度が高いなどの特徴を有しており、しなやかさを特徴としたアクチュエータや人工筋肉への応用に期待が高まっている。シリコーンは耐溶剤性、耐熱性などの高機能特性を有した弾性率と成形性の自由度が高いエラストマーであり、高分子アクチュエータとして有望な材料であるが、高い絶縁性から電場による駆動が難しいとされてきた。

本研究ではシリコーンの一種であるポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた電場応答性材料の開発を目的とし、PDMS に極性基含有化合物を添加した複合体フィルム(以下、複合体と略記)を作製した。電場応答性の指標の一つである屈曲変形に及ぼす極性基含有化合物の影響を調査するため、複合体の断面構造の観察や電気的特性の評価、空間電荷分布の解析などを行い、変形機構の解明を目指した。その結果、複合体は電気的に活性な誘電アクチュエータ材料になる可能性を見出し、屈曲変形機構は厚さ方向での非対称な空間電荷分布により説明が可能であると結論付けた。

第 1 章の序論では研究背景と目的について述べ、高分子アクチュエータの概略と誘電現象および空間電荷分布に関して記述した。

第 2 章では複合体の屈曲変形に及ぼす極性基含有化合物の影響を検討した。極性基含有化合物として、カルボキシル基 (-RCOOH)、フルオロアルキル基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、アミノ基 (-RNH<sub>2</sub>) などを有する変性シリコーンオイル、分子内にシアノ基 (-CN) を有するシアノエチルスクロース (CR-U)、イオン液体などを使用した。これらを付加反応型 PDMS に添加して複合体を作製した。複合体の両表面に電極として極めて薄い金箔を貼り、電場を印可した。その結果、フルオロアルキル基変性シリコーンオイル (FL) 含有複合体 (PDMS/FL) と CR-U 含有複合体 (PDMS/CR-U) が実質的な屈曲変形を示した。屈曲変形は極性基含有化合物の含有量の増加にともない増加した。また、電場のおおよそ二乗に比例した増加を示し、マクスウェル応力で近似できた。複合体の電荷分布は陽極と陰極で非対称な空間電荷分布を示し、試料内部の電荷蓄積は極性基含有化合物の含有量や電場の増加とともに増加した。

第 3 章では PDMS/CR-U 複合体の屈曲変形挙動と形態(相分離と断面構造)の関係を

調査した。複合体作製の際、CR-U は高粘度で PDMS との混合が難しかったため、CR-U をその良溶媒であるアセトン (ACT) とテトラヒドロフラン (THF) またはこれらの割合を変えた溶媒に溶解し、粘度を下げて PDMS に添加した。使用した溶媒により複合体の構造は大きく異なった。THF の割合が大きい溶媒で作製した複合体は PDMS マトリックス中に比較的大きな球状の CR-U が分散した形態が観測された。加えて、片側にスキン層を有する非対称な断面構造を示した。他方、ACT の割合が大きい溶媒で作製した複合体は小球径 CR-U がフィルム全体に均一に分散した対称構造を示した。複合体に電場を印加したところ、対称構造の複合体では、ほとんど屈曲変形は観測されなかった。これに対し、表面にスキン層を有する非対称な複合体は電場の印加により、スキン層側とは逆の方向に変形する屈曲挙動を示した。この屈曲方向は電場を反転させても変わらなかった。空間電荷分布測定から、非対称構造の複合体ではスキン層付近だけに電荷の蓄積が認められる非対称な分布を示した。他方、対称構造の複合体では電荷の蓄積は認められなかった。これらの結果から、屈曲変形の要因はスキン層付近に蓄積した電荷同士の反発により、スキン層が伸長したものではないかと結論した。

第 4 章では PDMS/FL の屈曲変形挙動と空間電荷分布形成過程の関係を調査した。併せて複合体ではないが、PDMS 鎖にフルオロアルキル基が結合した縮合反応型のフルオロシリコーンエラストマー (F-PDMS) についても同様な調査を行った。その結果、PDMS/FL 複合体の電場印加中の屈曲変形は保持されるが、F-PDMS の屈曲変形は電場印加直後に大きな変形と急激に減少する緩和現象を示し、フルオロアルキル基の分布状態が電場応答機構を支配していることを示唆した。

第 5 章では極性基含有化合物の電場下の流動現象を観測することにより、電荷担体としての可能性を調査した。CR-U と FL は陽極への流動現象を示し、シアノ基とフルオロアルキル基が電荷担体としての役割を担っていることを確認した。

本論文で作製した複合体の屈曲変形には複体内に形成される電荷の偏りである非対称性空間電荷分布が必要であり、屈曲変形機構は電極/試料界面付近の試料内部に蓄積した電荷同士の反発がマイクロな歪みを誘起させ、マクロな変形に変換制御する機構と考えられる。電場極性にかかわらず、一方向に変形する特異的挙動は、電極からの電荷注入と電極/試料界面付近の試料内部に電荷蓄積と放電を抑制するスキン層が重要な役割を担っている。

本研究は誘電体内の電荷蓄積量の位置を定量的に捕捉可能な空間電荷分布測定により、屈曲変形との関連を調査することも目的の一つであった。複合体の屈曲変形の時間変化と空間電荷分布形成過程とは同調が認められ、空間電荷分布測定は誘電アクチュエータの屈曲変形機構の解明に今後も期待できる重要な測定方法である。

また、溶液の相分離形成過程の制御が複合体の形態形成に大きな影響を及ぼし、物理値に影響を与えた。同じ素材でも作製方法により物理値が大きく変化する結果は、材料専門メーカーと商品やサービスを提供する企業の狭間に位置する B to B(企業間取引)がおもなビジネスモデルである高分子加工メーカーにとっては、きわめて重要な知見であり、独自技術になり得るものと考ええる。イノベーション(基礎研究)が注目を集めることが多いが、同時に商品化して実社会へ投入できる応用技術、生産技術が重要なポイントとなる点も見逃せない。シリコーン製品は高機能特性とさまざまな加工方法により多種多様な商品化が可能で、広範囲の市場に採用されている。本研究の成果である PDMS/極性基含有化合物複合体は素材、加工方法の工夫により、人に優しい誘電アクチュエータデバイスとして商品開発に大いに役立つものと考えている。

## Paper Publication List

- 1) S. Tamura, R. Kiyono, T. Hirai, Solvent Composition Effect on PDMS Composite Dielectric Elastomer Actuator, *Mater. Sci. Appl.*, **12** (11), 504-518 (2021). DOI: 10.4236/msa.2021.1211033
- 2) S. Tamura, R. Kiyono, T. Hirai, Dielectric Elastomer Actuator Behavior of Silicone/Cyanoethylsucrose Composite Films: Morphology and Space-charge Distribution, *Nano Select*, **2**, 2240-2450 (2021). DOI: 10.1002/nano.202100023
- 3) S. Tamura, R. Kiyono, T. Hirai, Dielectric Actuator Behavior and Space-charge Distribution of Silicone Composites Containing Polar Groups, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **45** (4), 143-148 (2020). DOI: 10.14723/tmrsj.45.143

## 学会発表

- 1) Dielectric Elastomer Actuator Behavior of Silicone/Cyanoethylsucrose Composite Films: Morphology and Space-charge Distribution, 70th SPSJ Annual Meeting, FUNCTIONAL POLYMERS AND POLYMER FUNCTIONS English Session, 2M19 (2021).
- 2) シリコーン/極性基材料複合体の誘電アクチュエータ挙動と空間電荷分布, 第 30 回日本 MRS 年次大会, シンポジウム M, 講演番号 2095 (2020).

## Patent List

- 1) 特願 2021-152756, 田村諭, 平井利博, 清野竜太郎, 誘電膜の製造方法及びそれを用いたアクチュエータの製造方法.
- 2) 特開 2022-44134, 田村諭, 平井利博, 清野竜太郎, 誘電膜並びにそれを用いた高分子アクチュエータ部材及びアクチュエータ.
- 3) 特開 2021-36755, 田村諭, 平井利博, 清野竜太郎, 高分子アクチュエータ用組成物, 高分子アクチュエータ部材の製造方法および高分子アクチュエータ.
- 4) 特開 2021-36753, 田村諭, 平井利博, 清野竜太郎, 高分子アクチュエータ用組成物, 高分子アクチュエータ部材の製造方法および高分子アクチュエータ.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にご指導ご鞭撻を賜りました。平井利博名誉教授（長野大学理事長）並びに指導教官である清野竜太郎准教授には40年ぶりに大学に戻り、研究活動をゼロから開始したにもかかわらず、博士課程に挑戦した私に実験、学会での研究発表、論文執筆など研究活動全体にわたり、多大なるご指導ご鞭撻を頂き、心より感謝申し上げます。

社会人博士課程に進学することに対し応援して頂いた信越ポリマー株式会社の古川常務執行役員をはじめ、協力して頂いた信越ポリマー株式会社の関係部署の方々に深く感謝申し上げます。

また、信越化学工業株式会社からは材料の提供を頂き、厚く御礼申し上げます。空間電荷分布測定に関して、ご協力頂いたファイブラボの永村様に感謝申し上げます。

最後に、本研究並びに学業全般にわたって心身ともに支援して頂いた妻に深く感謝し、心より御礼申し上げます。

2022年9月1日

田村 諭