

K6-35

ピロール・ジエチル3,4ピロールジカルボキシラート共重合体における  
有機アクチュエータの特性評価

Characterization of PPy soft actuators synthesized in mixed solution of pyrrole and diethyl 3,4-pyrroledicarboxylate monomers

積治風人<sup>1</sup>、大林宏彰<sup>1</sup>、荻原翔<sup>2</sup>、鈴木悠太郎<sup>2</sup>、段宗范<sup>2</sup>、西岡泰城<sup>3</sup>

Futo Tsumuji, Hiroaki Obayashi, Shou Ogihara, Yuutaro Suzuki, Zongfan Duan, And Yasuhiro Nishioka

A PPy actuator, which expands and contracts by doping and dedoping ions under bias voltages in an electrolyte solution. We considered that this might be caused by slipping of molecular networks of PPy. Thus, we focused on modifying polypyrrole by introducing monomers that have a similar structure with pyrrole but with different functional groups. Here, pyrrole and diethyl 3,4-pyrroledicarboxylate with a higher molecular weight were mixed during electropolymerization of the PPy films. The expansion and contraction ratio of the PPy actuators synthesized in the mixed solution of pyrrole and 3% of diethyl 3,4-pyrroledicarboxylate showed significant reduction of the creep strain with minimal reduction of the electrochemical strain.

1. はじめに

導電性高分子に代表されるポリピロールは電界溶液中で電圧を加えることによって、ドーピング、脱ドーピングによって伸縮を行う。前年度までの研究でピロール膜の形状や動作溶液の変更によるポリピロールの応答速度や伸縮性能に関する報告があった。そこで、ポリピロールを構成している元となるピロールに着目し、分子量の大きいジエチル3,4ピロールジカルボキシラートの分子をピロールと混合することで、ポリピロールの分子鎖に腕が増え、より多くのドーパントを取り込む事が出来るのではないかと推測した。

2. 原理

2-1 電界重合法

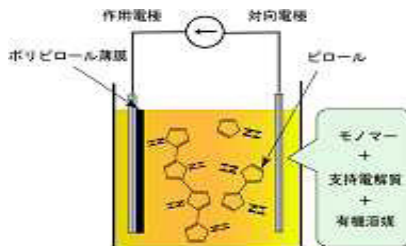


図 1 電界重合

図1 に示したピロールと支持電解質と有機溶媒を混合したものに定電流を流すことによって、ポリピロール薄膜が作用電極側に重合される。

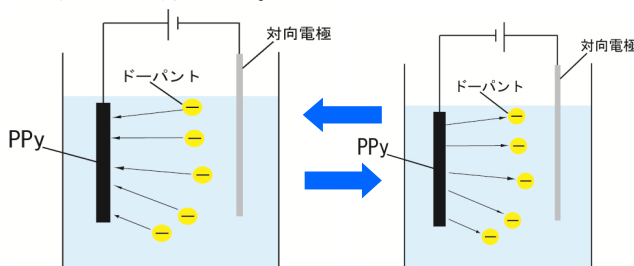


図 2 伸縮原理

2-2 動作原理(電界伸縮)

ポリピロールの伸縮原理は、図2のようにPPy に正電圧を印加すると電界溶液中のドーパントがPPy 薄膜に取り込まれ体積が増加する。また、負電圧を印加すると薄膜内からドーパントが抜け出し体積が減少する。これが電界伸縮の原理である。

3. 実験

3-1 PPy 膜の作製

今回実験で用いたPPy 膜はモノマーとしてpyrrole、支持電解質としてN,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl) imide、有機溶媒は安息香酸メチルを用いた。ポリピロール作製での試料は、ジエチル3,4ジカルボキシラートを0% (未混合)、3%、5%を混合する。混合比はピロールとジエチル 3,4ジカルボキシラートの量の合計が 0.25Mになるように計算した。

3-2 PPy の動作実験

作製したPPy 膜を幅5mm に切り取り、図3 に示すような動作装置に取り付けた。動作溶液はLiTFSIと純水を混合したものを用いた。スキャン速度10mV/s、本動作10サイクル、電圧の範囲は-1~+1Vの範囲で動作を開始した。

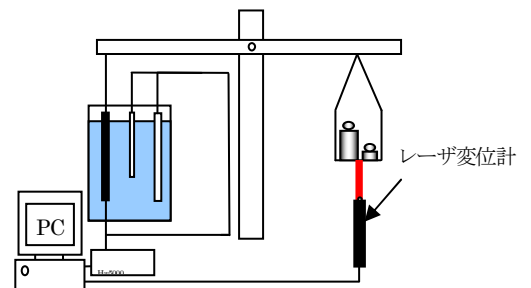


図 3 動作装置

1: 日本大学理工・学部・精密機械工 2: 日本大学理工・院・精密機械工 3. 日本大学・教授・精密機械工

4. 結果・考察

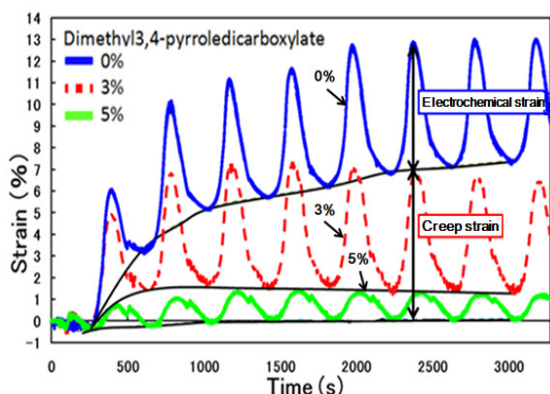


図4 共重合膜の伸縮率と動作時間

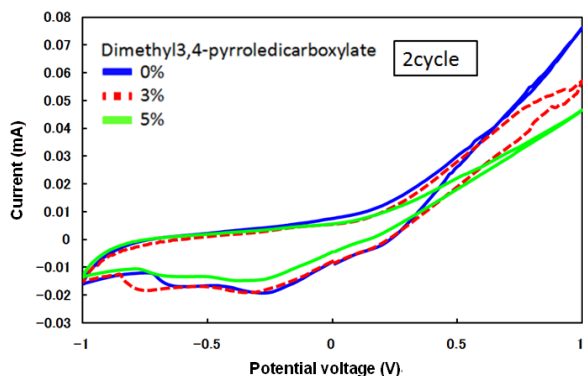


図5 2サイクル目のサイクリックボルタモグラム (CV)

図4の各混合濃度のグラフを比較すると、ジエチル3,4ピロールジカルボキシラート3%混合したポリピロールは0%のポリピロールと比べると最大伸縮率が劣っていることがわかる。しかし、最大クリープ値は大幅に減少している事が確認出来た。ジエチル3,4ピロールジカルボキシラートを5%混合したポリピロールは3%に比べクリープ率は減少しているが最大伸縮率も大幅に減少した。図5はPPyの2サイクル目のCVである。混合濃度0%のポリピロール膜は 0.5(V)の電圧を印加したときに電流値の幅が混合濃度3%、5%に比べて動作していく毎に広がっていくが、混合濃度3%と5%のポリピロール膜は、動作を繰り返しても、電流値の幅はほぼ同じ値をとっていることが確認出来た。また、-0.5[V]を印加した場合の電流値の幅は、伸縮を繰り返しても電流値の幅にほとんど変化が無かった。図6はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を使用して各混合濃度のポリピロールのピーク値を測定したグラフである。測定結果は各混合濃度とも

ピーク値が全て同じ波形であった。

表1 ジエチル3,4ピロールジカルボキシラートの2サイクルの変形量とクリープ率

ジエチル3,4ピロールジカルボキシラート	最大伸縮率	クリープ率
	2cycle	2cycle
0%	6.9%	3.2%
3%	5.3%	1.5%
5%	1.0%	0.0%

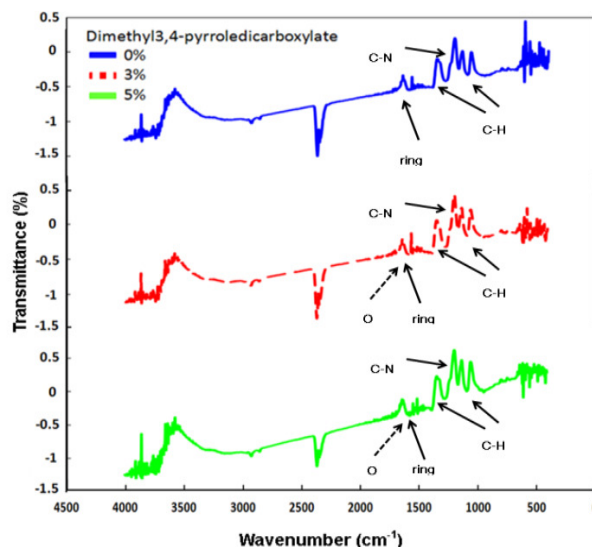


図6 FT-IR測定

5. 結論

ジエチル3,4ピロールジカルボキシラート3%混合したポリピロール膜は、最大伸縮率は5.3%、最大クリープ率は1.5%であった。

最大クリープ値の減少と伸縮率の減少の要因としては、ジエチル3,4ピロールジカルボキシラートを混合したことにより、分子鎖間の結合が強まりドーパントイオンが出入りしてもクリープが起こりづらくなったと考えられる。しかし、分子鎖の隙間が増えたことで、大きなドーパントイオンがポリピロール膜に侵入しづらくなり伸縮率が劣ったと考えられる。

6. 参考文献

1) Hoshino, D., Morita, T., Chida, Y., Duan, Z., Ogihara, S., Suzuki, Y., & Nishioka, Y. (2011). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 539, 199.