

高分子アクチュエーターの動作機構解明に向けた 延伸フィルムの伸縮挙動解析 Analysis of Extension/Shrinkage Behavior of Polymeric Drawn Films for Investigation of Actuation Mechanism

上原 宏樹^a, 林 直毅^b, 平岡 牧^b, 山延 健^a, 増永 啓康^c, 青山 光輝^c
Hiroki Uehara^a, Naoki Hayashi^b, Maki Hiraoka^b, Takeshi Yamanobe^a, Hiroyasu Masunaga^c, Koki Aoyama^c

^a群馬大学, ^bパナソニック(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aGunma Univ., ^bPanasonic Corp., ^cJASRI

直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)繊維は温度変化で伸縮する刺激応答特性を有するため、アクチュエーターとしての利用が期待されている。その動作機構を解明するため、延伸および伸縮過程における高次構造変化を「その場(*in-situ*)」小角 X 線散乱(SAXS)測定により解析することを試みた。ここで、繊維に X 線を照射する場合、繊維中心部と側面部では、透過する試料厚みが異なるため、得られるデータには、伸縮に伴う分子配向や高次構造の変化を反映する情報以外にも、X 線の照射位置に関する情報が混入してしまう可能性がある。そこで、本研究では、LLDPE のフィルム試料を対象とすることで、この問題を解決した。*In-situ* SAXS 測定の結果、延伸により結晶ラメラが傾いて配列した構造が得られ、伸縮過程でその角度の変化が繰り返されることがわかった。ラメラ間をつなぐタイ分子がこのような刺激応答性を支配していることが示唆される。

キーワード： アクチュエーター、延伸フィルム、伸縮、LLDPE、*in-situ* 測定、タイ分子

背景と研究目的：

最近、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)の熔融紡糸繊維をコイル状に巻き付けたアクチュエーターが開発されている[1]。これを昇温すると収縮して重りを持ち上げ、冷却すると伸びて元の状態に戻る優れた回復性を示した。このアクチュエーターの特徴は、ドライ状態で駆動できることと、従来の高分子ゲル・アクチュエーターの100倍以上の駆動力が得られる点にある。このような昇降温に伴う延伸・収縮挙動は、ゴム材料のエントロピー弾性と類似しており、ゴム材料では架橋点を基点とした分子配向とランダム状態の可逆変化がこの挙動を誘起していることを考慮すると、同様の分子構造変化がキーとなっていることが考えられる。

ここで、繊維に X 線を照射する場合、繊維中心部と側面部では、透過する試料厚みが異なるため、得られるデータには、伸縮に伴う分子配向や高次構造の変化を反映する情報以外にも、X 線の照射位置に関する情報が混入してしまう可能性がある。これを排除するためには、試料形状が均一なフィルム状試料を対象とすることが望ましい。そこで、本研究では LLDPE フィルムを作製し、これを繰り返し「延伸・収縮」させた際の構造変化を *in-situ* SAXS 測定にてリアルタイムで追跡し、得られた結果から、分子鎖の配向状態と高次構造の変化の関係性を考察した。

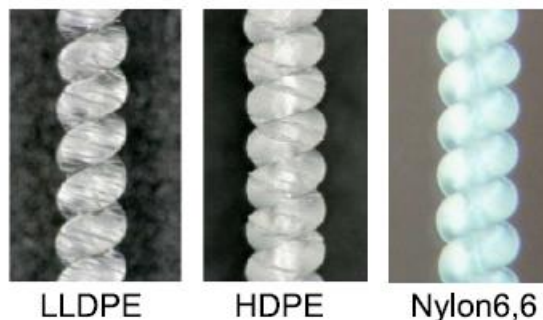


Fig.1 Photographs of polymeric actuator composed of coiled fibers of LLDPE, HDPE and Nylon6,6.

実験：

LLDPE および比較として高密度ポリエチレン(HDPE)を原料としてフィルムを作製し、90°Cにて固相一軸延伸して延伸フィルム作製した。これらを用いて、伸長/収縮のサイクル試験を行った。このサイクル条件は、温度は2水準(室温、70°C)、伸長歪みは3水準(5%、10%、20%)、繰り返し回数は10回とした。この際、延伸応力とともに *in-situ* SAXS 像を SPring-8 BL40XU において連続的に記録した。

結果および考察：

作製した LLDPE 延伸フィルムを 70°C にて歪み 20% まで伸長後、歪み 8% まで収縮させるサイクルを 10 回繰り返した際に記録した応力プロファイルと SAXS 像変化を Fig.2 に示した。伸縮サイクルを 10 回繰り返しても、印加応力が低下せず良好な伸縮性を示している。一方、SAXS 像を見ると、伸長前では対角線上に四点像が確認できるが、これを伸長させると、赤道方向(横方向)に並んだ二点像が得られた。伸長後、収縮させると、再び四点像に類似したパターンが確認できた。このような像変化を定量的に解釈するために、*in-situ* SAXS 像を縦方向に切り出し、 q プロファイルを得た。これを見ると、伸長時(ひずみ 20%)ではシングルピークが観察されたのに対して、収縮時(ひずみ 8%)ではダブルピークに解裂していた。これは、伸長時には結晶ラメラが伸縮方向に対して垂直に並び、収縮時には伸縮方向に対して傾いていることを意味している。つまり、伸縮過程で結晶ラメラの角度変化が繰り返されており、このような構造変化がアクチュエーターの駆動機構と関連していると考えられる。ラメラ間をつなぐタイ分子がこのような刺激応答性を支配していることが示唆される。

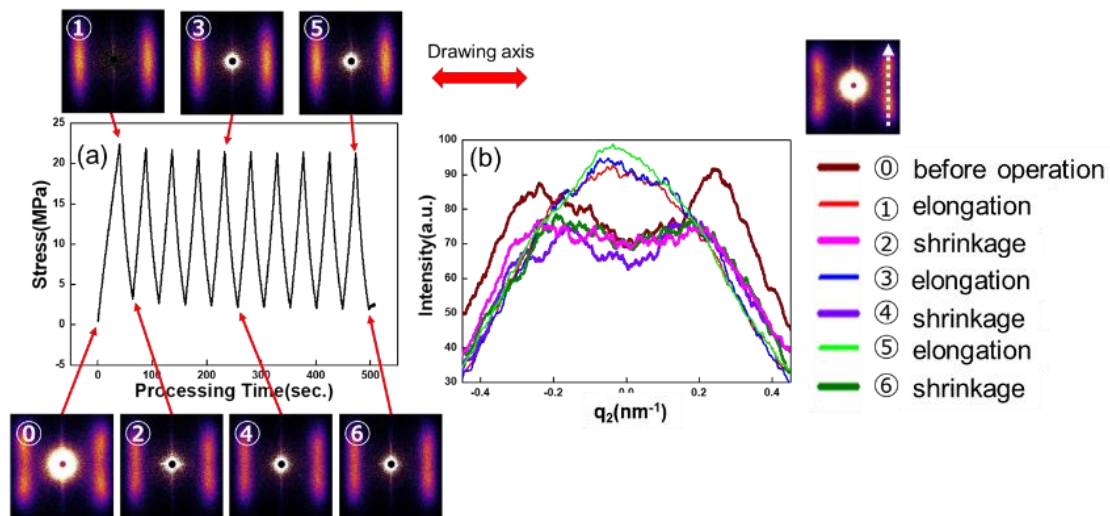


Fig.2 (a) Stress profile and corresponding *in-situ* SAXS patterns recorded when cyclic deformation composed of stretching to 20% strain and then shrinking to 8% strain was repeated ten times for the drawn LLDPE film. (b) Duplicated intensity profiles vertically extracted along the dotted white arrow in the series of *in-situ* SAXS patterns in (a).

参考文献：

- [1] M. Hiraoka, K. Nakamura, H. Arase, K. Asai, Y. Kaneko, S. W. John, K. Tagashira, A. Omote, *Sci. Rep.* **6**, 36358 (2016).