隨著時代的改變,現今社會與文明之發展,速度飛快,而工業科技的 發展也是如此一般,日新月異,推陳出新,不管多麼遠大的夢想都有實現 的可能。而現在科技的主流,以半導體、微機電、生醫科技為群之首,其 所需的技術與元件皆以微小化為未來的趨勢。在此趨勢之下,傳統材料已 無法跟上時代的腳步,新興而起的電子驅動高分子複合材料(Electroactive Polymer, EAP),有著質輕、彈性佳、大的變形度、低驅動電壓等優點,可 以製作成微小化致動元件,可應用在機械、微機電、3C 元組件、光電技術, 以及模擬生物肌肉等等,而 IPMC (Ionic Polymer Metal Composite),即是前 景看好的一種 EAP 材料之一。

而在生物醫學工程方面,IPMC的諸多優點相當適合應用於此,其中一個方向的應用,即是新型的尿道人造括約肌之設計,期望給予尿失禁病患更方便與舒適之解決方案。

本研究主要以IPMC 之電制動性能為研究對象,包括實際實驗與有限 單元分析的模擬,其中包括 IPMC 應用之尿道人造括約肌的有限單元分析, 而因為 IPMC 之材料特性與製程仍有許多不確定之參數存在,因此本研究 亦包含部分之材料製程與材料特性的實驗。 本論文之章節安排概述如下:第一章介紹研究主題與研究方法,第二 章介紹 IPMC 之各種特性與其制動的原理,第三章討論 IPMC 之製程以及實 驗遭遇之問題與解決方法,第四章討論 IPMC 材料特性的研究,以及其電 制動性能之研究,第五章為 IPMC 之有限單元分析,以模擬的結果,與實 驗的結果互相應證,第六章為尿道人造括約肌之有限單元分析,應用第五 章的結果,來預測此新型設計的可能性,第七章總結本論文之研究成果。



二、IPMC 之基本性質

2-1 IPMC 之簡介

高分子電致動的技術已有多年之研究,由於高分子材料有著大變形 量、致動容易、生產容易等等之獨特的性質,有不少新的材料出現,並且 應用在工業、生醫、國防、航太科技等領域,其中前景看好的一種高分子 電制動材料即是 IPMC(Ionic Polymer Metal Composite)。IPMC 為一種包含 離子的高分子聚合物,以及作為導電媒介的金屬的一種複合形式,通常會 製作成薄膜,薄膜的兩面鍍上金或是白金來作為電極,其中的高分子聚合 物,具有離子交換性質,可以選擇性的讓離子通過(陽離子或陰離子)。IPMC 必須在含水的情況下才能作用,因為高分子薄膜中的離子會與水分子形成 水合狀態,而方能在高分子薄膜中的細微孔細間移動。當電壓施加於薄膜 兩側電極時,受到電壓的影響,離子會在高分子薄膜中往相反極性的方向 移動,當離子移動時,會帶動含於高分子薄膜中的水一起移動,造成薄膜 中產生壓力差,而使得 IPMC 產生變形。

目前常用的 IPMC 材料有 Nafion (DuPont 公司製造)以及 Flemion (Asahi Glass 公司製造),皆屬於全氟化的聚合物,其中包含小部份的硫酸基(SO_3^- , Nafion)或是羧基(COO^- , Flemion)[1],其單體的化學式如圖 2-1 所示,其中 X^- 為硫酸基或是羧基,而 M^+ 可以是單價的金屬陽離子或是一個 H^+ 。



圖 2-1 全氟化聚合物之單體化學式

Nafion 跟 Flemion 最大的差異在於,Nafion 是用 Na⁺ 作為陽離子,而 Flemion 則是用正四丁基銨(tetra-n-butylammonium)為陽離子,由於 Na⁺較 小,在高分子薄膜中的細微孔細間移動較容易,所以 Nafion 的致動會比較 快速,其變形往往一開始超過最後的平衡位置,然後才慢慢往回到達平衡 狀態,如圖 2-2 所示。而 Flemion 之陽離子較大,移動較慢,所以 Flemion 致動較緩慢,會緩慢的到達最後平衡狀態,而不會像 Nafion 一樣的超過平 衡位置的現象。

圖 2-3 所表示的是以 Nafion 為例的 IPMC 致動器中高分子內部微觀的 離子運動情形,其中 fixed anion 表示高分子之尾端 SO₃ 之功能基,當薄膜兩 側接上電壓時,高分子聚合物中的陽離子便會以水合的形式帶著一些水分 子往陰極移動,並推擠附近的水分子移動,造成薄膜中產生壓力差,而使 得 IPMC 產生變形。



圖 2-2 IPMC 於各個階段之變形曲線

WILLIAM .



圖 2-3 IPMC 內部離子轉移示意圖 [1]

而在將金屬電極鍍上高分子薄膜的過程中,金屬會有部分滲入高分子 薄膜的樹狀結構,圖 2-4 為 IPMC 在 SEM 下的照片,表示在鍍上不同次數 的金屬電極時,金屬滲入高分子薄膜內的情形。至於鍍上金屬電極的次數 不同,對於 IPMC 所造成的影響,將於後續章節中詳細討論。



圖 2-4 IPMC 之横切面 SEM 照片 [2]

2-2 IPMC 之微觀反應

2-2-1 微觀下之 IPMC 剛性模型

以微觀來說, IPMC 的致動是一種電化學機械反應 (electricalchemical-mechanical response)[3]-[7],其反應是取決於高分子的化學成分與 結構、高分子中之離子之性質、電極之結構、以及水合的程度等等。以一 個未鍍上電極的薄膜來說,其中高分子的整個骨幹是非親水性的 (hydrophobic),只有其末端官能基(SO₃ in Nafion)為親水性(hydrophilic),因 此在薄膜中這些陰離子(SO₃)與其平衡的陽離子互相的吸引而產生許多的離

子群(clusters),這些離子群都以離子鍵附著在高分子的基材(matrix)上。在水合的狀態下,這些陽離子可以在水中自由的擴散移動於各個離子群之間。

在沒有外加電壓的情況下,這些陽離子會最佳化的分布在每個離子群 之中來達到整體的最低能量。每一個陽離子-陰離子對都可以視為一個偶極 (dipole),而其有效力矩的大小決定於陽離子的性質以及水分子的數量。而 一個乾的高分子薄膜,會持續的吸收水直到在每個離子群之間的壓力,與 在高分子骨幹之間所產生的彈性應力(elastic stress)達到平衡為止。

就以上的觀點來說,可以把薄膜的剛性視為陽離子的水含量(water uptake)的一種函數。以未鍍上電極的薄膜來說,如果將高分子的基材(matrix) 視為一個不可壓縮的彈性材料,則可用 neo-Hookean 的模型來得到高分子骨 幹之間的應力:

$$\sigma_I = -p_0 + K\lambda_I^2 \tag{2-1}$$

其中σ₁ 是主應力, λ₁為其相對應的應變, p₀為待定的壓力, I 表示球面座 標, K 是有效剛性, 由陽離子的類型、密集程度、以及水含量(water uptake) W 來決定。要得到 K 為 W 在不同離子形式的薄膜的一個函數, 首先考慮一 個初始半徑為 a₀ 的球型凹洞(代表在未含水狀態的一個離子群), 包含在一 個球型的基材(matrix)中央, 其初始半徑為 R₀, 並且包含在整個均質的薄膜 中, 假設整個材料的有效剛性皆是相同的, 沿著徑向距離離子群中心 r₀上 的的應力為:

$$\sigma_r(r_0) = -p_0 + K[(r_0/a_0)^{-3}(w/w_0 - 1) + 1]^{-4/3}$$
(2-2)

$$\sigma_{\theta}(r_0) = -p_0 + K[(r_0/a_0)^{-3}(w/w_0 - 1) + 1]^{2/3}$$
(2-3)

其中W₀為在乾燥狀態下,離子群中的微小含水量,而在r₀ = a₀的位置,徑 向的應力,必須與壓力 P_c相等,而且整個材料體積的應力必須為零,因為 沒有受到外力影響的關係。如此便可得到 P₀、K 以W 與W₀ 的形式來表 示。 而已含水的薄膜,在沒有外加電壓的情況下,每個離子群中的壓力 *P*_c 可以整理成:

$$P_{c} = \frac{2\rho_{B}RT\phi}{EW_{ion}w} + \frac{1}{3\kappa_{e}} \left(\frac{\rho_{B}F}{EW_{ion}}\right)^{2} \frac{\pm \alpha^{2}}{w^{2}}$$
(2-4)

其中F是法拉帝常數(96,487 C/mol), ρ_B 乾燥薄膜的密度,R是氣體常數,T 是溫度, EW_{ion} 是薄膜的當量, $\kappa_e = \kappa_e(w)$ 是有效介電常數, $\alpha = \alpha(w)$ 是 有效的偶極長度,而 ϕ 是滲透係數,在此設為 1。由邊界條件: $\sigma_r(a_0) = -p_c$, 以及整體材料應力為零: $\frac{1}{V_{dry}} \int_{q_0}^{1} \frac{1}{3} (\sigma_r + 2\sigma_{\theta}) dV_{dry} - wp_c = 0$ 可以得到: $K = p_c \frac{(1+w)}{w_0 I_n - (\frac{w_0}{w_0})^{4/3}}, I_n = \frac{1+2An_0}{n_0(1+An_0)^{1/3}} - \frac{1+2A}{(1+A)^{1/3}}, A = \frac{w}{w_0} - 1, n_0 = \frac{w_0}{1+w_0}$

$$p_0 = K(\frac{w}{w_0})^{-4/3} + p_c \tag{2-5}$$

2-2-2 微觀下 IPMC 之致動

當 IPMC 在含水的情況下,受到一個電壓時,會很快的往陽極方向彎 曲,當此電壓持續施加於 IPMC 上時, IPMC 會開始慢慢的往反方向放鬆, 最後停留在平衡位置。而此時如果將兩極短路, IPMC 會很快速地往陰極方 向彎曲,然後再慢慢的往反方向放鬆。此電壓的施加會在高分子薄膜中產 生兩個很薄的邊界層(boundary layer),一個靠近陽極一個靠近陰極,在靠近 陽極的邊界層內的離子群(clusters)會釋放它們的陽離子,而靠近陰極的邊界 層內的離子群則是補充了很多額外的陽離子,而材料中央的部分則是受到 兩個邊界層電性不同的包圍之下而沒有出現變化,基本上來說,所有重要 的致動反應,都是在這兩個邊界層內發生的。

The second

在有水存在的環境下,所有的離子群都是保持在完全水合狀態,因此, 陰極邊界層中富含陽離子的離子群,會因為電性排斥而傾向於互相遠離, 又因為較多陽離子聚集所造成的滲透壓不平衡,水會往這些離子群的附近 水域擴散,這個反應會一直持續到邊界層內高分子長鏈的彈性阻抗與離子 群間的壓力達到平衡為止,由於此邊界層與其他部分的高分子層互相連 結,因受到其他部分的限制,因此邊界層的應變會在整個高分子長鏈中產 生彈性應力,進而使得材料產生可以由肉眼觀察到的彎曲變形。

三、IPM 之製程

IPMC 的製程可分為兩個階段,第一階段是高分子薄膜的製程,第二階 段是金屬電極的製程。高分子薄膜的製程來說,可依高分子材料屬性不同 而分為兩種[8],均質性(homogeneous)之高分子材料,是直接製作成薄膜, 而非均質性(heterogeneous)之高分子材料,則是以微小粒子嵌入薄膜狀之熱 塑性塑膠基材內。本研究所採用的高分子材料 Nafion 是屬於均質性的。

3-1 高分子薄膜的製程

高分子薄膜的製程,是將原始之 Nation 材料製作成所需要的薄膜厚度 與形狀,此製程可以分為:高分子溶液製備,薄膜成型,熱處理,脫模。 以下詳細說明。

(1) 高分子溶液製備:本研究使用的 Nafion 為 20%的溶液,其中的溶劑為 一種有機溶劑。在製程一開始,先另外添加 10%的 DMF (N-N-Dimethyl Formamide)到 Nafion 溶液中,接著以超音波震盪使其混合均匀,靜置一 段時間等氣泡消失。添加 DMF 的目的,可以讓薄膜在成型時較不易破 裂,之後的熱處理步驟時,也可以升高至較高的溫度,使得高分子內部 結構,排列更為緻密。圖 3-1 即為未添加 DMF 之 Nafion 薄膜成型時產 生破裂的情形,僅有左下角試片成型成功,此條件下成型時間較不易掌 握,如添加入 DMF 之後即可改善此現象。此步驟重要的要點為,一定 要完全混合均匀,並且等待氣泡完全消失,如果沒有混合均匀,則會出 現如圖 3-2 所示,在成型後的薄膜中,出現白色的沉澱物,則製程即告 失敗。



圖 3-1 未添加 DMF 所成型之薄膜



圖 3-2 成型後的高分子薄膜中出現白色之沉澱物



(2)薄膜成型:本研究使用直徑 9 cm 之玻璃培養皿作為薄膜成型的模具, 將已添加 10% DMF 並均匀混何之 Nafion 溶液,依照所需的薄膜厚度, 以及培養皿的面積大小,以及 Nafion 溶液之濃度比例,推算出所需的 溶液容量,然後將其緩緩倒入培養皿中,過程不得有氣泡產生,如有氣 泡會造成乾燥後薄膜表面的不平滑,並且影響薄膜的均匀性與結構。倒 入培養皿後,將其靜置於恆溫恆濕裝置中數天,時間依薄膜的厚度不同 而做調整,使溶液中的溶劑揮發,過程中須保持水平放置,以獲得厚度 均匀之薄膜。圖 3-3 為成型失敗的薄膜,其失敗原因為厚度不均匀,且 在溶液中有氣泡,造成在乾燥成型的過程中,體積收縮不均勻而破裂, 因此溶液中不得有氣泡,且乾燥過程保持水平是此步驟的要點。



圖 3-3 成型失敗破裂之高分子薄膜 1896

(3) 熱處理:當上一步驟中之培養皿中的高分子溶液皆變成固態而不會流動,即可進入熱處理的步驟。將裝有高分子薄膜之培養皿放進烘箱中, 升溫至100℃維持40分鐘,然後再升溫至120℃維持20分鐘,最後升 溫至150℃維持10分鐘後,便將培養皿取出,即完成熱處理步驟。熱 處理的目的是為了讓高分子薄膜中殘存的溶劑完全揮發,而且在高溫的 情況下,高分子的內部結構會變的更緻密,可以改善高分子的性質。而 在熱處理後,可能產生的失敗情形為,薄膜收縮不均而扭曲變形,或是 發生皺折,如圖3-4所示,其原因是來自於前一個步驟中,薄膜成型後, 薄膜之厚度不均勻,或是薄膜中各部分之乾燥程度不一,而在加熱過程 中薄膜內收縮速度不均勻而造成,圖中僅有左下角之試片成功,另外三 片皆發生扭曲變形,因此在前一步驟中,薄膜成型時厚度均勻相當重 要,而且須確定薄膜已完全乾燥才可進入熱處理步驟。



圖 3-4 熱處理後之高分子薄膜

(4) 脫模:完成熱處理的高分子薄膜,仍然緊緊貼覆在培養皿上,將培養皿 置於室溫中待其溫度緩緩冷卻後,將高分子薄膜連同培養皿浸泡入 1N 的NaOH溶液中,靜置一天,高分子薄膜會吸收水分而膨潤(swelling), 而與培養皿間漸漸鬆開。而此過程中,高分子薄膜也會吸收了NaOH溶 液中的 Na⁺ 離子,是 IPMC 制動時所必要的,所以完成後的高分子薄膜, 或是完整製程完成後之 IPMC,皆可放置於 NaOH 溶液中保存。完成後 的高分子薄膜,呈現些微乳白色的半透明,如圖 3-5,質軟且表面光滑, 接下來便可進入金屬電極的製程。



圖 3-5 完成的高分子薄膜

3-2 金屬電極的製程

由於高分子薄膜本身不會導電,所以需要在薄膜兩側鍍上金屬來作為 電極,因此必須採用化學鍍(Electroless Plating)的方式將金屬電極附著上高 分子薄膜,本研究所採用的金屬電極是白金(Platinum)。金屬電極的製程可 以分為:離子吸附,還原工程,酸洗,離子交換。以下詳細說明。

- (1) 離子吸附:此程序的目的,是要讓離子狀態的白金吸附於高分子薄膜的 表面,於後續的還原工程中還原成白金原子,而形成附著於高分子薄膜 表面的金屬電極。將製備完成且浸泡於NaOH中的高分子薄膜取出,以 去離子水將薄膜表面洗淨,然後浸泡入濃度4mg/ml的白金錯鹽 [Pt(NH₃)₄]Cl₂(tetraammineplatinum chloride hydrate, 98%)溶液中(含有 NH₄OH 1wt%),浸泡四小時以上(通常隔夜)。
- (2) 還原工程:此步驟將上一步驟中吸附於高分子薄膜表面之白金離子還原成白金原子,而展現出白金應有的金屬性質,成為高分子薄膜表面的金屬電極。首先將浸泡過白金錯鹽的薄膜取出,以去離子水洗淨表面,放入 0.01N NaOH 溶液(60°C)。配製 NaBH₄ 5wt%溶液作為還原劑,每隔半小時加入適量的還原劑,並且徐徐攪拌之,最後一次加入還原劑後,再

繼續攪拌兩小時完成。還原過程中,可以看見高分子薄膜表面逐漸出現 不透明的深色,完成還原之後,整個高分子薄膜表面全都是白金的金屬 顏色,而且展現出金屬光澤(圖 3-6)。此步驟須注意的重點為,在整個 攪拌的過程中,應避免試片表面受到碰撞或接觸,會造成完成後的白金 電極上有刮痕與破損,而造成表面電阻不均匀。



圖 3-6 完成還原的白金金屬光澤

(3)酸洗:此程序將完成白金電極還原的高分子薄膜中,殘留的白金離子或 其他離子洗出,因為 IPMC 所需的只有 Na⁺離子,其餘在還原過程中殘 留的離子皆必須排除。將完成還原的高分子薄膜以去離子水洗淨表面, 浸泡入 0.1N HCl 溶液(40℃)半小時。 (4)離子交換:浸泡完HCl之後,先以去離子水將表面洗淨,而後浸泡到 1N NaOH中四小時以上,將高分子薄膜中的H⁺交換成Na⁺。到此為止 完成一次的白金電極製程,然而如果要再鍍上更多的白金,可回到第一 步驟離子吸附,再反覆整個程序,直到所需要的白金厚度為止,完成後 的 IPMC,也是將其浸泡於NaOH 中保存。而在此反覆金屬電極製程的 過程中,必須每完成一次製程,就進行一些材料性質的測試,有關的材 料性質試驗將於第四章中詳細說明。



四、IPMC 之材料特性與性能試驗

高分子致動材料雖然已經有不少相關的研究,但是對於其材料特性, 以及製程的最佳化,仍然有許多參數未知。本研究針對 IPMC 之材料特性 與其通過電壓時的性能表現分別加以試驗。

4-1 IPMC 之材料特性試驗

本試驗針對 IPMC 於製程中,以及製作完成之後的一些材料特性來加 以研究,其中以追蹤紀錄金屬電極製程中 IPMC 的各項材料性質變化為主, 此部分的試驗將有助於了解不同的金屬電極製程次數對於 IPMC 所產生的 影響,以及對於往後研究中,如何尋找製程之最佳化。本研究分別針對 100 µm、300 µm、500 µm厚度的高分子薄膜來加以探討,以下說明各個試驗 項目內容。

(1) 金屬電極製程次數對於 IPMC 質量增加

在金屬電極的製程中,每完成一次的製程,便紀錄 IPMC 的質量,可 以從中得知每次製程後白金鍍上高分子薄膜的量。量測的原則是,必須要 讓 IPMC 在 NaOH 中浸泡至少一天以上,以確保高分子薄膜已經在吸水飽和 的狀態下量測,避免因為含水量不同而造成誤差。

20

圖 4-1 為三種不同厚度的 IPMC 在不同次數的金屬電極製程下之質量增 加量(每平方公分),圖 4-1 中的橫線表示各個不同次數的平均值,如表 4-1 所示,三種不同厚度的 IPMC 的平均重量增加量都在 2x10⁻³g~2.6x10⁻³g 之間,表示每次的金屬電極製程,都使得 IPMC 的重量有所增加,此即為 白金確實有被鍍上表面的證明,而量測的誤差,可能的原因是將 IPMC 從 NaOH 溶液中取出,到秤量的過程中,水分的流失所造成。

Membrane Thickness	100 µm	300 µm	500 µm	
Average of mass increment (g)	2.078x10 ⁻³	2.39×10^{-3}	2.57×10^{-3}	
表 4-1 不同厚度的 IPMC 之平均質量增加量				

(2) 金屬電極製程次數對於 IPMC 重量增加

在金屬電極的製程中,每完成一次的製程,便紀錄 IPMC 的厚度,量 測的原則與前述之質量量測一樣,要讓 IPMC 在飽和狀態下量測,而量測 的方式是在 IPMC 薄膜上任選五點,以螺旋測微儀量測之,再取五點之平 均,如圖 4-2 所示。



(a)



圖 4-1 IPMC 於不同金屬電極製程次數下之單位面積質量增加量 薄膜厚度: (a) 100 μm (b) 300 μm (c) 500 μm



圖 4-2 薄膜厚度量测方式

如圖 4-3 所示,厚度增加量隨著金屬電極製程次數的增加而有變小的趨勢,其中可能的誤差原因,除了製程中每次鍍上的白金量可能不同之後,如果 IPMC 之高分子薄膜本身厚度就不是很均匀的話,在任意取點的量測中,可能造成誤差,而 IPMC 含水量的多寡也可能造成誤差,以及,由於 Nafion 薄膜本身是較軟的,在使用螺旋測微儀時,也可能有陷入高分子薄膜的可能而造成誤差。



圖 4-3 IPMC 於不同金屬電極製程次數下之厚度變化

(3) 金屬電極製程次數對於 IPMC 表面電阻變化

在金屬電極的製程中,每完成一次的製程,便紀錄 IPMC 表面電阻的 變化,量測的方式為,在固定 1cm 的距離,兩點之間的電阻,取多點量測 再取其平均。

如圖 4-4 所示,當金屬電極製程次數到達三次以上,表面電阻值即下降 到 5Ω 以下,為比較理想的表面電阻值,當表面電阻值過大時,真正通過 IPMC 中之高分子薄膜的等效電壓便會下降,使得 IPMC 的性能表現較不理 想。



圖 4-4 IPMC 於不同金屬電極製程次數下之表面電阻變化

(4) 金屬電極製程次數對於 IPMC 楊氏係數變化

在金屬電極的製程中,每完成一次的製程,便取一部分試片進行拉伸 測試來得到材料的楊氏係數,拉伸試驗用的試片尺寸如圖 4-5 所示,而進行 拉伸試驗時的原則,也是要讓 IPMC 含水在飽和狀態下進行,每個不同的 金屬電極製程次數,皆取至少三片的試片來進行試驗,再取其平均值。



圖 4-5 拉伸試驗之試片尺寸 (單位:mm)

如圖 4-6 所示,沒有鍍上白金的 Nafion 薄膜(圖中次數零次)之楊氏係數 最小,而鍍上一層時楊氏係數有較明顯的增大,接下來隨著金屬電極製程 次數的增加,楊氏係數也逐漸增加,不同的薄膜厚度也會讓楊氏係數有所 不同。此部分的楊氏係數結果,將於第五章中與有限單元模擬之結果互相 比較之。



4-2 IPMC 之性能試驗

本研究對於 IPMC 的電致動性能所做的試驗,是將 IPMC 裁切成如圖 4-7 所示的大小的試片,長 30mm 寬 5mm,預留 5mm 長度作為與電極接觸 與夾持用,圖 4-8 為 IPMC 被夾具與電極夾住的情形,當 IPMC 以此種形式 固定後,其變形可以以懸臂樑來分析之。由於 IPMC 必須在含水的狀態下 才能作用,所以試驗過程必須不時以 0.1N NaOH 滴於 IPMC 表面使其保持濕 潤狀態。性能試驗主要分為位移以及出力兩部分。



圖 4-7 IPMC 試片尺寸



圖 4-8 被具有電極的夾具夾持的 IPMC

4-2-1 IPMC 之端點位移試驗

本試驗量測 IPMC 受到固定電壓(直流)之後的變形位移量,以達到平衡 狀態時的變形為準,如第二章所述,由於 Nafion 在剛開始變形時會有快速 致動且變形超過平衡位置的現象,所以量測時不能以一開始的變形量為 準,必須待其慢慢回復一些距離,而在該位置停住時才可確認為平衡位置。

當 IPMC 試片從存放的 NaOH 溶液中取出時,可能已經有少許的變形, 不是很平直,原因可能是放置時 IPMC 稍有傾斜,被自身重量影響的緣故, 如圖 4-9 所示。如果 IPMC 在還沒有給予電壓前已經有少許變形,其內部陽 離子的分布可能呈線不均匀狀態,則量測位移時會產生誤差,所以在正式 量測位移前,要先給 IPMC 通過電壓一次,然後去除電壓後, IPMC 內部的 陽離子會恢復到較為均勻的分布, IPMC 會回到較為平直的位置,之後才可 以開始正式量測。



圖 4-9 IPMC 試片放置傾斜而造成彎曲

IPMC 形變位移量的量測方式,是以方格紙作為背景,用數位相機拍攝紀錄,如圖 4-10 所示,由照片可中算出 IPMC 端點的位移量。



圖 4-10 IPMC 形變位移量測以方格紙為背景

本研究針對 100 µm、300 µm、500 µm 厚度的薄膜分別鍍上一層、三層、 五層、七層白金電極,在 3V、5V、7V、10V 直流電壓下的變形表現來量測, 以下為量測結果。

		0			
		1 plated	3 plated	5 plated	7 plated
	100 µm	x: 1.25	x: 1.5	x: 2	x: 2.5
		y: 0.5	y: 0.5	y: 0.25	y: 0.5
	300 µm	x: 2.25	x: 4.5	x: 5.5	x: 6.25
		y: 0.5	y: 1	y: 2	y: 2.5
	500	x: 0.5	x: 1	x: 2.75	x: 2
	500 µm	y: 0	y: 0.25	y: 0.5	y: 0.25

Applied Voltage = 3V

Applied Voltage = 5V

	1 plated	3 plated	5 plated	7 plated
100 .000	x: 6.5	x: 4.25	x: 6	x: 8.5
100 µm	y: 3.25	y: 1.75	y: 0.25	y: 2.25
300 (199	x: 4.25	x: 11.75	x: 16.5	x: 18.25
500 µm	y: 0.25	y: 2.25	y: 5.5	y: 7
500 1000	x: 0.5	x: 2.75	x: 10.5	x: 11.25
500 µm	y: 0	y: 0.5	y: 2.25	y: 2.75

Applied Voltage = 7V

E SAR

1	0			
	1 plated	3 plated	5 plated	7 plated
100 µm	x: 22.75	回送(图 4-11)	x: 16.5	x: 17.75
	y: 18	四1秒(圆 4-11)	y: 7.25	y: 7.5
300 µm	x: 5.75	x: 14.25	x: 18.75	x: 21.5
	y: 0.5	y: 3	y: 8.25	y: 13
500 µm	x: 0.5	x: 7.75	x: 15.5	x: 16.75
	y: 0	y: 2.25	y: 5	y: 6.5

Applied Voltage = 10V

	1 plated	3 plated	5 plated	7 plated
100 μm	回捲 (圖 4-12)	回捲 (圖 4-13)	x: 24	x: 25.5
100 µm			y: 15.5	y: 14
300	x: 7	x: 21.75	x: 25	x: 25.25
300 µm	y: 1.75	y: 14	y: 15	y: 13.75
500	x: 0.5	x: 14	x: 21.75	x: 23.5
500 μm	y: 0	y: 7.75	y: 11.25	y: 9.75

表 4-2 不同電壓下各 IPMC 試片之端點位移 (單位: mm)

表 4-2 中,標為回捲表示該試片變形呈現捲曲,而無法量測出其端點位 移,而產生回捲現象的可能原因,為該試片較薄,在製作過程中或試驗過 程中,如果中間有部分結構比較脆弱或有所破壞,則從該處容易產生劇烈 的折彎現象,而使得整個試片的變形量呈現不規則狀。



圖 4-13 回捲 3



(a) 100 µm



(b) 300 *µm*



(c) 500 µm

圖 4-14 不同厚度之 IPMC 試片於不同電壓下之端點位移

圖 4-14(a)中,發生回捲的情況以位移量 30mm 來表示。由圖 4-14 可以 看出,隨著鍍上白金電極的次數增加,位移量也有漸增的趨勢,這是因為 隨著鍍上電極的次數增加,表面電阻也隨之下降的緣故。又圖 4-14(c)中, 薄膜厚度 500 µm,金屬電極製程次數一次的試片,不管施加電壓多少,其 位移量都很小,這也是因為該試片的表面電阻過大所致,所以如 4-1 節所 述,金屬電極製程三次以上,其表面電阻方可下降至一個較小的程度,IPMC 的性能表現也較佳。

4-2-2 IPMC 之端點出力試驗

本試驗量測 IPMC 受到固定電壓,變形至平衡位置後,將 IPMC 由端點 壓回初始位置(位移=0)所需要的力,使用 Force Gauge 來量測之,而整個試 驗的方式與要點都與 4-2 節的端點位移試驗相同,唯一不同就是增加了 Force Gauge 的使用。



圖 4-15 Force Gauge 之探針將 IPMC 頂回初始位置

圖 4-15 即為 Force Gauge 之探針將 IPMC 頂回其初始位置,而在量測 的過程中,Force Gauge 必須保持水平放置,如圖 4-16,使其探針保持水平, 而且要避免震動或是電磁波干擾,才不至於影響其量測結果。



圖 4-16 Force Gauge 應保持水平穩定放置

圖 4-17 為量測結果,其中 100 µm 的試片,由於其出力過小,Force Gauge 無法量得其數據,500 µm 金屬電極製程次數一次的試片也是如此。就整體而 言,薄膜厚度越後的試片其出力越大,而白金電極製程次數越多,其出力 也有隨之增大的趨勢,應與其表面電阻值隨之減小有關。此部分的實驗結 果,將於第五章中與有限單元模擬的結果互相比較之。



(a) 300 µm, Plating Process: 1

(b) 300 µm, Plating Process: 3



(c) 300 µm, Plating Process: 5

(d) 300 µm, Plating Process: 7



(e) 500 µm, Plating Process: 3

(f) 500 µm, Plating Process: 5



(g) 500 µm, Plating Process: 7

圖 4-17 Force Gauge 量測的結果

五、IPMC 之有限單元分析

本章節討論使用有限單元分析的方式,建立 IPMC 的有限單元模型, 模擬 IPMC 受到電壓後的變形與出力,以此與實驗獲得的數據相互比較來 得到與真實狀況接近的 IPMC 模型,進而可以來預測 IPMC 之變形與出力。

5-1 IPMC 之有限單元模型

本研究使用 2D 四邊形之有限單元網格來建立 IPMC 之厚度方向截面積 的有限單元模型,如圖 5-1 所示, IPMC 主要分為兩層白金層以及一層高分 子層,而如第二章所述, IPMC 之白金電極會有部分滲入高分子層的樹狀結 構,因此如圖 5-2 所示,在使用有限單元網格模擬 IPMC 時,以此方式來模 擬白金層滲入高分子層的結構,圖 5-3 為白金層之網格放大圖,其中模擬樹 狀滲入結構的部分為 10 µm,而白金層的厚度為 5 µm(單層厚度)。而如圖 5-4 所示,在白金層之網格外側加上新的網格來模擬不同厚度之白金層。5-2 節 與 5-3 節將用此網格模型,進行不同的模擬與討論。

37



圖 5-2 IPMC 之 2D 有限單元網格模型



5-2 IPMC 之拉伸模擬與分析

上一節所介紹的 IPMC 有限單元模型,在此先以拉伸模擬,來應證此 模型的準確性。由於 IPMC 屬於複合材料,根據虎克定律[9],假設某複合 材料有 N 種材料時,該複合材料的楊氏係數(Young's Modulus)可以下列方 程式來求得:

$$\frac{A'E'}{L'} = \frac{A_1E_1}{L_1} + \frac{A_2E_2}{L_2} + \dots + \frac{A_NE_N}{L_N}$$
(5-1)

其中: *A_n*表示材料 n 的截面積, *E_n*表示材料 n 的楊氏係數, *L_n*表示材料 n 的楊氏係數, (*n*=1,2,3,...,*N*) *A*'表示複合材料的截面積, *E*'表示複合材料的楊氏係數,

L'表示複合材料的長度,

而對本研究之 IPMC 而言,式(1)可改寫為:

$$\frac{A'E'}{L'} = 2\frac{A_{Pt}E_{Pt}}{L_{Pt}} + \frac{A_{Nafion}E_{Nafion}}{L_{Nafion}}$$
(5-2)

其中:

 A_{Pt} 表示白金層的截面積,

 E_{Pt} 表示白金層的楊氏係數,

 L_{Pt} 表示白金層的長度,

 $A_{Nafiont}$ 表示高分子層的截面積,

 E_{Nafion} 表示高分子層的楊氏係數,

 L_{Nation} 表示高分子層的長度,



其中白金的楊氏係數,參考金屬材料性質表[10]可得知為 168 GPa,而高分 子層的楊氏係數,則依據 4-1 中未鍍上白金的高分子薄膜所作的拉伸試驗得 到的楊氏係數,如此便可求得 IPMC 複合材料之楊氏係數。圖 5-5 為 300 µm 厚之 IPMC 薄膜在不同的白金厚度下,以上述的方式求得之複合材料楊氏 係數,然而與 4-1 節中實驗求得的楊氏係數比較之下,比實驗所得的還要大 很多,究其原因,則可能為白金之楊氏係數過大造成,當白金在厚度僅僅 數個 µm 的薄膜狀態下,其材料性質與一般金屬狀態下之白金不一定相同, 因此根據資料得到的白金楊氏係數 168 GPa 則不適用於此處。



圖 5-5 以式(5-3)求得之 IPMC 複合材料楊氏係數 (薄膜 300 µm 厚)

因此,以圖 4-6 中,鍍上一層的 IPMC 楊氏係數,與未鍍上白金的薄膜 楊氏係數,分別代入式(3)中的E與 E_{Nation} ,而反算出白金的楊氏係數 E_{Pt} , 可獲得 E_{Pt} =1266.68 Nt/mm^2 ,為了驗證此白金楊氏係數在此 IPMC 中為正確 的,將此白金的楊氏係數,與未鍍上白金的薄膜楊氏係數,代入有限單元 模型中,並以如圖 5-6 的方式做拉伸的模擬,求得的位移量 $\Delta \ell$,代入彈性 公式:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta \ell/\ell}$$
(5-4)

即可得到有限單元模擬的 IPMC 複合材料楊氏係數。以此模擬的方式,求得不同厚度之 IPMC 薄膜,在不同的白金電極厚度的楊氏係數,將這些模

擬結果與4-1 中之實驗結果比較,如圖 5-7 所示,新的白金楊氏係數所得到 的模擬結果與實驗結果相差並不大,因此便以此白金楊氏係數來用於有限 單元模擬中。





(b) 300 µm



5-3 IPMC 之彎曲模擬與分析

沿用 5-1 所提的有限單元模型,以及 5-2 所得的新的白金楊氏係數,此 部分以有限單元分析的方式,來模擬 IPMC 在受到電壓時的彎曲變形與產 生的力矩。如圖 5-8 所示,以上端完全固定的懸臂樑來模擬實驗時 IPMC 被 夾具所夾持時的狀態,懸臂樑之長度也與實驗之試片長度相同。 然而就 IPMC 本身制動的原理而言,假設由固定端一直到自由端,通 過 IPMC 的電壓皆為定值,則從固定端到自由端中,每一小部分的高分子 薄膜內的反應程度皆相同,而每一小部分中所產生的力矩也皆相同,因此 在整個 IPMC 上所產生的力矩應為均佈力矩(constant distributed moment)。 所以如圖 5-8 所示,在懸臂樑之兩側皆施加均佈力,兩側均佈力之大小相 等,方向相反,因此形成在固定端到自由端上的所有截面上皆有相等的 force couple,其等效之力矩大小等於均佈力大小乘上 IPMC 截面厚度,而得到整 個 IPMC 上的均佈力矩。



圖 5-8 懸臂樑兩側之均佈力來模擬均佈力矩

而根據材料力學中, 樑之彎曲變形, 在材料為均質且為彈性變形的假 設下, 其變形之曲率半徑可以下列式子表示:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M}{EI} \tag{5-5}$$

其中:

 ρ 表示曲線上某點之曲率半徑 $\left(\frac{1}{\rho}$ 即為曲率\right),

M 表示該點上樑內部之力矩,

*E*表示材料之彈性模數,

1表示樑之截面積之轉動慣量

以 IPMC 之懸臂樑模型來說,沿著長度方向上, EI 為定值,而又整個懸臂 樑受到均佈力矩,因此可知,整個懸臂樑由固定端到自由端之變形曲線之 曲率皆相等,因此所得到之變形曲線,為一條等曲率之圓弧,如圖 5-9 所示。



圖 5-9 受到均佈力矩之懸臂樑模型變形後之曲線

圖 5-10 即為所作的模擬之結果,其橫軸為所施加的均佈力矩,縱軸為 自由端之位移量。



六、尿道人造括約肌之有限單元分析

生物醫學工程領域為 IPMC 的主要應用之一, IPMC 之各種優點皆適合 應用於模擬人工肌肉,而其中一種新的嘗試則是用於尿道之人造括約肌。 尿道人造括約肌是用來治療尿失禁的方式之一,將一個人造的括約肌植入 患者體內以替代患者本身功能失常的括約肌,而尿道人造括約肌的主要功 能就是將尿道閉鎖,以防止尿液滲出,而當患者欲解小便時,可以放開使 尿道暢通而尿液排出。

目前已經廣泛使用的尿道人造括約肌[11],是以液壓的方式將尿道閉 鎖,如圖 6-1 所示,以男性之泌尿系統為例,此方式將一個氣球與一個人造 括約肌植入體內,但是操作用的開闢則是安置在睪丸上,當患者欲解小便 時,將充滿於人造括約肌中之液體排放到氣球中,尿道因此而鬆開,得以 排放尿液,而排放完畢之後,再將氣球中的液體打回人造括約肌,以其液 壓將尿道閉鎖。



圖 6-1 尿道人造括約肌舊的設計

此設計之缺點是,必須在患者的腹腔上開一個洞,讓連結氣球與人造括約肌之管件得以通過腹腔,與體外之開關連結,此方式易造成患者之不 適與感染之風險。

而 IPMC 所應用之人造尿道括約肌,是將 IPMC 與形狀記憶合金(Shape Memory Alloy, SMA)一起組合應用,以形狀記憶合金之強度來將尿道閉鎖 住,以 IPMC 制動產生的力矩來將 SMA 撑開,患者即可進行排尿。以此新 型的設計,可以將整個系統植入體內即可,因為 IPMC 之驅動電壓低,可 以設計以遙控之方式來控制 IPMC 的制動,未來科技許可的話,亦可能由 人的神經所發出的電流來加以控制。

如圖 6-2 所示, SMA 為環繞著尿道之圓環,上有一小缺口,以作為將 其撐開之用,而 IPMC 則是放在 SMA 之內側,與 SMA 互相連結,當 IPMC 制動變形時,所產生的力矩將 SMA 撐開。雖然 SMA 本身也有電制動性質, 然而其制動所須的電壓過大,所以以低電壓制動之 IPMC 來將 SMA 撐開, 是比較適合人體內使用的。

本章所討論的,即是以有限單元方式建立 SMA Cuff 之模型,以前面章 節中所討論的 IPMC 模擬結果的力矩來施加於此處的 SMA Cuff 上,而研究 其撐開的程度是否足夠達到排尿之目的。

50



圖 6-2 尿道人造括約肌之設計

圖 6-3 為本模擬中 SMA Cuff 之尺寸[12],由於在 SMA Cuff 開口兩邊所 設計安排之 IPMC 為相對稱的,因此如圖 6-3 所示,在開口之角平分線兩側, IPMC 做動時 SMA Cuff 所產生之變形是沿著此線互相對稱的,因此可以由 此線將 SMA Cuff 切開,以其中半部分來模擬即可,而整體變形量即為此半 模形之兩倍。此形式之半模型,可以以半圓形之彎樑來考慮,如圖 6-4 所示, 一個半徑為 R 之半圓形彎樑,其中一端點處固定,另一端 B 點處給予一個 y 方向的力 F,在材料為均質且為彈性變形之假設下,則 B 點之位移可以下 列式子表示:

$$\Delta x = 2 \frac{FR^3}{EI} \tag{6-1}$$

$$\Delta y = \frac{3\pi}{2} \frac{FR^3}{EI} \tag{6-2}$$

其中:

E表示材料之彈性模數,

I表示彎樑截面積之轉動慣量,

 Δx , Δy 即為 B 點之位移,

圖 6-3 SMA Cuff 尺寸 (單位:mm)

圖 6-4 半圓形彎樑



圖 6-5 以上半部之 SMA Cuff 來建立有限單元模型

如圖 6-5 所示,以 SMA Cuff 之圓心為原點設立圓桂座標系,SMA Cuff 的兩端為 $\theta=5^{\circ}$ 與 $\theta=180^{\circ}$,而根據 5-3 節中模擬的 IPMC 尺寸,安置在 SMA Cuff 中時,其長度所掃過的 θ 為 171.887°($\theta=5^{\circ} \sim \theta=176.887^{\circ}$),而在本 研究中將 IPMC 與 SMA Cuff 在開口端的端點處固定,另一端則為自由端, 所以以此設計之 IPMC 做動時,所施加在 SMA Cuff 上的力矩,為一線性變 化之分佈力矩,其分佈力矩由固定端($\theta=5^{\circ}$)之 M_0 隨著 θ 座標逐漸變小,一 直到 IPMC 之另一端時($\theta=176.887^{\circ}$)其力矩為零,如圖 6-6 所示。



圖 6-6 施加在 SMA Cuff 上之力矩沿著極座標之θ軸線性變化

而根據先前的研究結果,在SMA Cuff 的開口兩側,皆以單片的 IPMC 無法將SMA Cuff 順利撐開,因此在本研究中,以三層的 IPMC 來模擬之, 所以圖 6-6 中的分佈力矩,要乘上三倍,而成為由 $M_0 \times 3$ ($\theta=5^\circ$)逐漸變小 至零($\theta=176.887^\circ$),如圖 6-7 所示。而 M_0 大小,則依據 5-3 節中模擬結果 的力矩,在 IPMC 制動時所產生的是均佈的力矩,但是因為 IPMC 與 SMA 之間僅一端固定,因此只有固定端的力矩相等於 IPMC 做動產生的均佈力 矩,所以 M_0 就等於 5-3 節中模擬結果中之 IPMC 分佈力矩大小。



圖 6-7 三層之 IPMC 施加在 SMA Cuff 上之分佈力矩

而 SMA Cuff 上半部之有限單元模型,則是以六面體單元建立,如圖 6-8 所示。在此試著讓 SMA Cuff 之開口夾角由 10° 撐開至 30°,而以半模 型來說,則是由 5°至 15°,根據 SMA Cuff 之尺寸,撐開至 15°左右時, 其半模型之端點位移量約為 2 mm,而由 5-3 節模擬的結果中, IPMC 之位 移量為 2 mm 時之均佈力矩,即為 IPMC 在此位移量時所能產生之均佈力矩 大小,即是 M₀,由 5-3 節中模擬結果, IPMC 位移量為 2 mm 時之均佈力 矩大約為 0.1 gf-mm,所以 $M_0 = 0.1$ gf-mm, $M_0 \times 3 = 0.3$ gf-mm,以此為負載來進行有限單元之模擬。



圖 6-8 SMA Cuff 上半部之有限單元網格

圖 6-9 所示即為上述負載所做的模擬結果,圖中虛線為變形前網格的位 置,端點處為位移量為 0.168 mm,開口變化約僅有 1°左右,其開口變化 過小,以此變形結果可知,以 IPMC 將 SMA 撐開的設計之尿道人造括約肌, 於實現上有所困難,未來之研究可以朝向不同的材料來替代 SMA,或是性 能更好的 IPMC (Ex:黃金電極)等方面來研究。



圖 6-9 SMA Cuff 有限單元模擬結果

七、結論

以下總結本研究所有的結論與未來之研究方向:

 IPMC之電制動性能,以實驗結果來說,無法得到相當有規律有系統之結果,究其原因,是因為IPMC之製程仍未得到最佳化,製程中仍有許多變 數存在,在相同的條件下,要製作出性能相近的兩個IPMC試片,仍然很 難達成。因此未來如果希望能夠將IPMC規格化且商品化,則未來之研究 可在製程方面多多著墨。

2. IPMC 仍存在的缺點是,在其致動的過程中,IPMC 所含的水分會逐漸散失,使得其性能下降,必須時而給予補充水分才能持續的運作。因此如何讓 IPMC 之水分不會流失,也是值得研究的重點。

3. 本研究使用的 IPMC 為 Nafion 的高分子薄膜、白金電極與鈉離子,而實驗結果發現,其性能表現並非十分出色,其作動時所輸出的力矩並不大, 一部分原因可能來自於製程未達最佳化,而另一部分原因,可以朝著不同 材料選擇方面,如不同的高分子材料,或是不同的電極材料,不同的陽離 子來研究之。 4. IPMC 之有限單元模擬中,發現白金之楊氏係數,在 IPMC 之白金電極上並不適用,由於 IPMC 上之白金電極厚度極薄,已到達微米尺寸,因此以Nafion 裸片與僅鍵上一層白金之 IPMC 楊氏係數來反推算白金的楊氏係數,而最後模擬的結果也與實驗差距不大,因此本研究中求得的白金楊氏係數有其一定的正確性。未來之研究方向,可以朝表面電極本身的電阻造成通過 IPMC 上各部分之有效電壓不同時,則於 IPMC 內各個部分之反應程度不一致,而對於 IPMC 變形曲線的影響。

5. 尿道人造括約肌之有限單元模擬,以假設三層之 IPMC 的設計,所獲得的結果,僅能將 SMA Cuff 撐開一點點,因此在此設計方面,可以考慮以不同的材料代替 SMA,或是如上面第三點中所述以不同的 IPMC 來嘗試之,相信在不久的將來,即可看到高分子電致動材料應用於許多不同的人工肌肉上,幫助傷殘的朋友可以有正常人的身體功能,在科技不斷的研究與進步下,未來的人類將會有更幸福的生活。

參考文獻

- Shahinpoor, M., and Kim, K. J., "Electrically-Controllable Deformation Memory Effects in Ionic Polymers", Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), Smart Structure and Materials 2002, Y. Bar-Cohen(Ed.), Proceedings of SPIE, Vol.4695, pp. 85-94, (2002)
- [2] Onishi, K., Sewa, S., Asaka, K., Fujiwara, N., and Oguro, K., "Morpholpgy of Electrodes and Bending Response of the Polymer Electrolyte Actuator", Electrochimica Acta 46, pp. 737-743, (2000)
- [3] Nemat-Nasser, S., "Progress of Experimental Characterization and Micromechanistic Modeling of Actuation of Ionic Polymer Metal Composites", Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), Smart Structure and Materials 2002, Y. Bar-Cohen(Ed.), Proceedings of SPIE, Vol.4695, pp. 32-41, (2002)
- [4] Nemat-Nasser, S., and C. Thomas, "Ionomeric polymer-metal composites", Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles- Reality, Potential and Challenges, edited by Bar-Cohen, Chp. 6, 139-191, SPIE Press, (2001)
- [5] Nemat-Nasser, S., "Micro-Mechanics of Actuation of Ionic Polymer-Metal Composites", Journal of Applied Physics, (2002)
- [6] Li, J. Y., and Nemat-Nasser, S., "Micromechanical Analysis of Ionic Clustering in Nafion Perfluorinated Membrane", Mechanics of Materials, 32, no. 5, pp. 303-314, (2000)
- [7] Nemat-Nasser, S., and Li, J. Y., "Electromechanical Response of Ionic Polymer-Metal Composites", J. Appl. Phys., 87, no.7, pp. 3321-3331, (2000)
- [8] Kim, K. J., and Shahinpoor, M., "A Novel Method of Manufacturing Three-Dimensional Ionic Polymer-Metal Composites (IPMCs) Biomimetic Sensors, Actuators and Artificial Muscles", ELSEVIER, Polymer 43, pp. 797-802, (2002)

- [9] Hibbeler, R. C., <u>Mechanics of Materials</u>, 4th Edition, Prentice Hall, New York, (2000)
- [10] Kaufmann, E. N., Wiley, J. and Sons, <u>Characterization of Materials</u>, Hoboken, New York, (2003)
- [11] Mulholland, T. L., and Diokno, A. C., "The Artificial Urinary Sphincter and Urinary Catheterization: What Every Physician Should Know and Do to Avoid Serious Complications", International Urology and Nephrology, Vol. 36, No. 2, pp. 197-201, (2004)
- [12] Martini, F. H., Timmons, M. J., and Tallitsch, R. B., <u>Human Anatomy</u>, 4th Edition, Prentice Hall, New York, (2003)

