

e-Rubber 用誘電材料の開発

中井孝憲^{*1}, 馬場一将^{*1}, 竹内宏充^{*1}, 井上勝成^{*2}

Development of Dielectric Materials for e-Rubber

Takanori Nakai^{*1}, Kazumasa Baba^{*1}, Hiromitsu Takeuchi^{*1}, Katsunari Inoue^{*2}

要旨

高分子アクチュエータは、現在用いられている駆動装置に変わるものとして、ロボットや健康、福祉、機器、サービス分野など幅広い分野で注目を集めている。高分子アクチュエータの中でも誘電アクチュエータは、高変位・高エネルギー効率性から最も実現の可能性が高いと考えられている。本開発では、低ヤング率・低ヒステリシスロス・高誘電率を有するスライドリングマテリアル (SRM) を用いて検討を行ってきた。今回、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 架橋剤を用いることで耐湿性を向上し、より汎用性を有した材料の開発を行った結果について報告する。

Abstract

Soft actuators are attracting attention in various fields as a substitute for current actuators, such as electromagnetic motors. Among these soft actuators, dielectric actuators are considered to have the greatest feasibility because of their high displacement and energy efficiency. In this project, investigations were conducted using Slide-Ring Material, which has low Young's modulus, low hysteresis, and high dielectric constant. This report describes the development results for versatile materials that have improved humidity resistance from the use of polydimethylsiloxane (PDMS) component crosslinking agent.

1. はじめに

1-1. アクチュエータの現状

近年、様々な機器の小型化・軽量化、ロボット技術の一般生活への実用化において、アクチュエータの小型化・高出力化が望まれている。代表的なアクチュエータとして電磁モーターや圧電素子はよく知られているが、電磁モーターは駆動源の重量に対する出力比が小さく、軽量化に限界があるとともに磁石に使われる希少金属確保の難しさや有害物質の使用制限などの問題が指摘されている。

また、圧電素子については、変位量が小さいため小型モーターの代替として利用するのは難しい。これらの課題を解決する全く新しい原理に基づく高性能アクチュエータの開発が、社会的・産業的に求められている。高分子を使ったアクチュエータの研究は、特に軽量化実現のため、国内外で盛んに実施されてきた。高分子アクチュエータは、駆動原理により表-1に示すように2つに

区分することができる。一つは、液体中でのみ駆動（あるいは材料構成に液体を含む）する溶液系の高分子アクチュエータであり、もう一つはドライ環境でも駆動できる固体系のアクチュエータである。前者の代表的なものとして、電界によるイオンの移動を利用した導電性高分子アクチュエータ¹⁾、イオン性高分子アクチュエータ^{2)~4)}がある。これらのアクチュエータは低電圧駆動するとの利点はあるが、液体中という限定されたシーンでのみ活用ができ、また、エネルギー効率が低く、実用化が難しいと考えている。

表-1 高分子アクチュエータの比較⁵⁾

	溶液系 (ゲル)		固体系
	導電性高分子	イオン性高分子	誘電高分子
出力 (MPa)	10	0.0001	7
エネルギー効率 (%)	<1	<1	70
動作速度 (Hz)	5	50	100

*1 特機部 eR 技術開発室

*2 アドバンスト・ソフトマテリアルズ (株) 技術開発部 主任研究員

一方、後者の代表的なアクチュエータである誘電高分子アクチュエータは、エネルギー効率が高いが、実用化には更なる高出力化が必要である。

豊田合成では、**図-1**で示すような2層の電極と1層の誘電層で構成された積層体（誘電アクチュエータ）を e-Rubber として、開発を行っている。民生用アクチュエータ等の高い信頼性が要求される用途への e-Rubber の適用検討を行っており、今回、誘電材料の分子構造の見直しにより、絶縁破壊要因のストリーマ破壊と加水分解の対策を行い、信頼性を向上した内容について報告する。

1-2. e-Rubber の動作原理

e-Rubber は**図-1**に示すように伸縮性電極の間に電圧をかけたときに電極間に働くクーロン力（赤矢印）で誘電層がつぶれるという原理により駆動している。

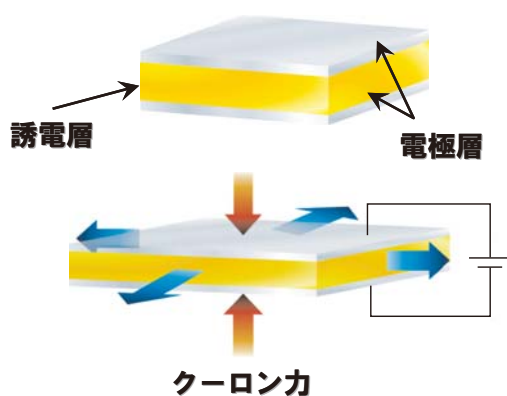


図-1 e-Rubber 構成と駆動原理

e-Rubber の発生応力は

$$\rho_{\max} = \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2 = \varepsilon_r \varepsilon_0 (V/t)^2 \quad \dots (1)$$

となる。 P_{\max} は最大出力、 ε_0 は真空の誘電率、 ε_r は誘電層の比誘電率、 E は電極間の電界強度、 V は駆動電圧、 t は誘電層の膜厚である。

また、変位については、

$$\Delta L_{\max} = \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2 (L/Y) = \varepsilon_r \varepsilon_0 (V/t)^2 (L/Y) \quad \dots (2)$$

となる。 ΔL_{\max} は最大変位量、 L は初期の長さ、 Y は誘電層のヤング率である。

(1) 式から誘電層の高誘電化、薄膜化そして、駆動電圧を上げることで出力が上がるのがわかる。

(2) 式から変位量も出力と同様に誘電材料の高誘電化により高くなる。また、クーロン力による変形を大きくするためには、誘電層のヤング率を低くすることも有効である。

一般的に高分子材料において、高誘電率と低ヤ

ング率の両立は非常に難しい。これを解決するために、超分子構造の一種であるポリロタキサンを架橋して得られるスライドリングマテリアル (SRM) の適用を検討した。

1-3. SRM を用いた e-Rubber の開発状況

e-Rubber の誘電層には、以下の特性を有していることが望ましい。

- 1) 誘電率が高い
- 2) ヤング率が小さい
- 3) ヒステリシスロスが小さい
- 4) 絶縁破壊強度が高い

上記の特性を満たすものとして超分子構造の一種であるポリロタキサンに注目した。**図-2**に示すようにポリロタキサンとは、数十個の環状高分子の穴に1つの棒状の軸分子が貫通した分子集合体であり、軸の両末端に嵩高い物質がキャップした構造をしている。このポリロタキサンを架橋して得られた SRM は、血管や皮膚などの生体組織と同様の J 字型の応用伸長特性を示す。

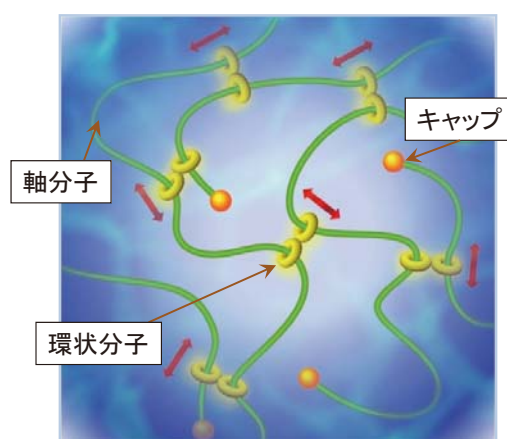
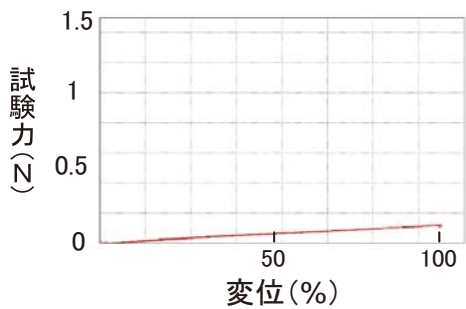


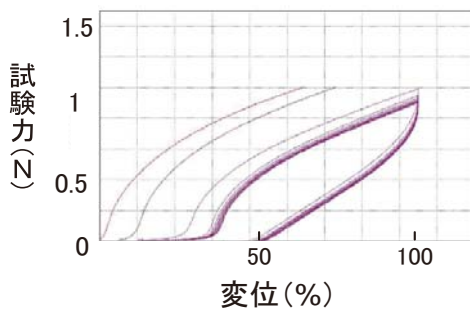
図-2 誘電材料に使用した SRM の模式図⁶⁾

一般に化学的に架橋された高分子材料では、架橋に伴う不均一性の増大のために外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し、高分子の潜在強度を十分に活かすことなく破断することが多い。

ポリロタキサンを応用した架橋点が自由に動く高分子材料⁶⁾では、高分子鎖の張力が均等になるような平衡位置に架橋点が移動し、高分子材料全体の構造および応力の不均一性を分散することが可能である。特にアクチュエータとして活用する数十%歪範囲でのヤング率を低くすることが可能である。**図-3**に示すように繰り返し試験の結果、低ヤング率の材料でもヒステリシスロスが低い。**表-2**には、他の誘電材料との比較を示す、SRM はヤング率が低く、特に誘電率、ヒステリシスロスが他の誘電材料よりも優れている。



(1)SRM薄膜の繰り返し試験



(2)アクリル系ゴムの繰り返し試験

図-3 SRMとアクリルゴムの繰り返し試験

表-2 誘電材料の比較

アクチュエータ特性	シリコンゴム	アクリルゴム	SRM
誘電率 (ϵ)	2	4~5	8
ヤング率 (MPa)	0.7	1	0.5
ヒステリシスロス (%)	4	50	1
絶縁破壊強度 (kV/mm)	92	50	10

SRMの材料構成は、軸分子にポリエチレングリコール (PEG)、環状高分子にシクロデキストリン (CD)、キャップにアダマンタンアミンで構成している。軸高分子にPEGを用いることで高い誘電率 ($\epsilon=8$) を有しており、環状高分子を用いた分子構造から低弾性率 (0.5MPa) と低ヒステリシスロス (1%以下) を有した材料になる。

1-4. e-Rubberの課題

SRMの常温での絶縁破壊強度が、10kV/mmであり使用したい電圧を想定した場合、絶縁破壊するレベルであった。また高温条件下に置くことで絶縁破壊強度が更に低下した。

まず課題1として、常温環境下での絶縁破壊強度を60kV/mm以上にあげることが目標とし、要因と考えた未架橋成分を除去し、SRMの特性を損なうことなく絶縁破壊の向上を試みた。

また課題2として、高温条件 (60℃ 90%Rh, 500hr) で保存した場合でも絶縁破壊強度60kV/mm以上を有することを目標とし検討を進

めた。現在、SRMは吸水性が高く、高温条件下で水分子の材料内部への混入が考えられる。この水分子の混入を防ぐためSRMを疎水化することを試みた。

2. 実験方法

2-1. SRMのシート作成

ポリロタキサンと架橋剤 (3-1で詳細を説明する)、2-メトキシエタノールを溶媒として可溶化した。可溶化溶液に表面調整剤、触媒、加水分解抑制剤、酸化防止剤を添加後、攪拌し、脱気処理を行った。処理後の溶液をスリットダイコータにより塗布した後、130℃のオーブン内に減圧条件下で5時間加熱処理を行った。

2-2. 電気的特性の評価

加熱処理後のSRMシートを円形金属電極間に挟み、空気泡が極力残らないように真空装置により脱気処理を行った。これを常温条件下で高電圧装置を用いて電圧を印加し、電流が流れた時点の電圧から絶縁破壊電界強度の算出を行った。JIS-8703により測定を行った。

3. 結果および考察

3-1. 未架橋成分を除去したSRM検討 (課題1)

スライディング効果は、ポリマー鎖と未反応のCDとのエントロピーにより発生することが報告されている⁷⁾。開発当初、SRMは、スライディング効果を起こすため低分子のPEGが未架橋の状態であり、ゲル状態であった。図-4に示すように、その低分子のPEGは、誘電率 ($\epsilon=40$) が高いため未架橋で存在することで電圧を印加すると整列し、ストリーマ破壊が発生することが推測された。

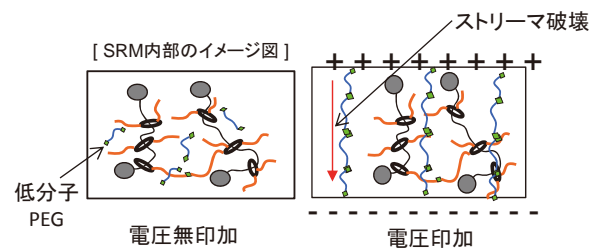


図-4 未架橋のPEGとポリロタキサンのストリーマ破壊。無負荷時 (左)、電圧印加時 (右)

そこでストリーマ破壊の原因となる未架橋の物質を極力減らし、CDのスライディング効果を妨げないような材料設計を試みた。まずスライディ

ング効果を妨げないようにするためには、ポリロタキサンとの相溶性が重要となる。様々なオリゴマーとの相溶性を検討した結果、**図-5**のポリプロピレングリコール（PPG）が最も相溶性が高いことがわかった。

次に未架橋のオリゴマー状態で PPG を添加するとストリーマ破壊の原因になるため、**図-6**に示すように PPG の両末端に NCO を変性し、ポリロタキサンの CD 末端に修飾されている OH 基同士を繋いでエラストマーとすることで、ストリーマ破壊をしない材料設計を行った。その結果、SRM の絶縁破壊強度は、90kV/mm まで向上することに成功した。

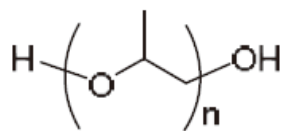


図-5 PPG の化学構造

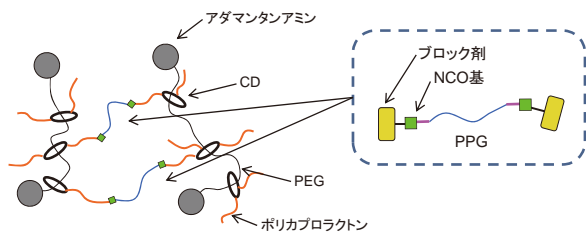


図-6 架橋剤を含む分子構造（イメージ）

3-2. 水分子混入を防ぐ SRM の疎水化（課題 2）

3-1 において絶縁破壊強度の向上はみられたが、高湿度条件（60℃，90%Rh）での保存試験で絶縁破壊強度が 40kV/mm まで低下した。高湿度条件下で SRM の絶縁破壊強度が低下する要因として、以下のことが考えられる。

- 1) 水分子が材料の内部に侵入し、ポリロタキサンの構造の一部であるエステル結合部分が加水分解して低分子になり、ストリーマ破壊する。
- 2) SRM 内部に誘電率の高い水分子が混入して、電荷の偏りが発生し、材料内部で部分的な放電が発生して部分放電破壊する。

今回、絶縁破壊強度が低下した SRM の IR 測定をした結果、材料内部で加水分解抑制剤に由来するスペクトルのピーク値の減少が確認された。この結果より、高湿条件下で材料の加水分解が起きていると考えられストリーマ破壊を抑制するため材料の疎水化を行うこととした。一般的に知られている PDMS（**図-7**で示す）を用いて検討を実施した。

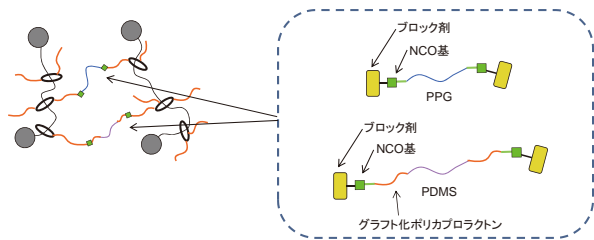


図-7 PDMS 架橋剤を含む分子構造（イメージ）

未反応の PDMS を材料に添加する方法も考えられるが、未架橋物質がストリーマ破壊の因子となりうる点から、**図-8**の PDMS を架橋剤の一部として用いることとした。

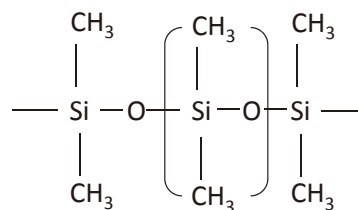


図-8 PDMS の化学構造

しかし、PDMS は 1.5wt% 以上添加すると白濁化し、ポリロタキサン溶液内で相分離することがわかり、PDMS 架橋剤のポリロタキサンとの相溶性が課題となった。そこでポリロタキサンとの相溶性を確保するために PDMS へポリカプロラク톤をグラフト化した。その際、グラフト鎖の長さにより相溶性が影響することから最適なグラフト鎖の設定を行った。

上記 PDMS 架橋剤により SRM 内の PDMS 含有量を 7% まで向上させることが可能となった。様々な PDMS 含有率の SRM を 60℃ 90%Rh 条件下で 500hr 後に検討した結果、絶縁破壊強度が 88kV/mm を有する SRM の作成に成功した。この結果を **図-9** に示す。

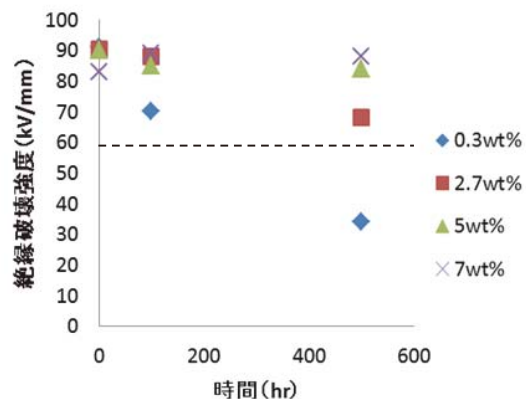


図-9 60℃ 90%Ph 保存条件下での PDMS 含有量と絶縁破壊強度の変化

PDMSの含有量が増加することで疎水化し、水分子が混入しにくく、ストリーマ破壊を抑えることができ、絶縁破壊強度が上昇した。高温条件下(60℃ 90%Rh)での保存試験において、2,000hr後の結果でも80kV/mm以上の絶縁破壊強度を有している。

4. まとめ

本開発により、e-Rubberの電界強度の向上ならびに耐湿性が改善され、民生品にも適応できるレベルに信頼性を向上できた。また、他のアクチュエータ材料と比較しても高い性能を有している。図-10に材料の比較表を示している。点数付けとして、民生品の実用化レベルを5点、ロボットや医療分野での適応レベルを10点として10段階で評価した。

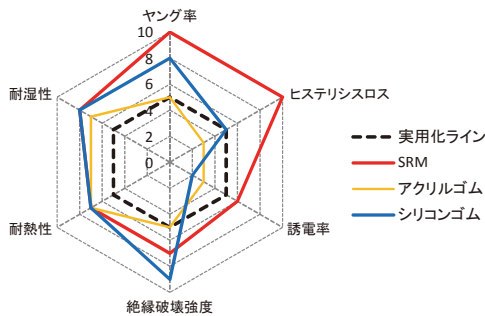


図-10 アクチュエータ材料の性能比較

5. 今後の進め方

図-10からSRMは、他の材料と比較して、誘電率に優位性がある。全ての項目においてロボットや医療分野への適応範囲を目指して検討を進める。e-Rubberの更なる製品展開のためには、更なる高出力・高変位が必要である。その中でも高出力、高変位ともに誘電層の誘電率を上げることで達成できると考えている。その方法として、一般的にチタン酸バリウム等の高誘電無機フィラーを混合することにより、ゴム材料の誘電率が上がることは広く知られている。しかし、アクリル系ゴムの場合、ヤング率が高くなるため、特に変位を大きくすることにならない。図-11は、チタン酸バリウムを添加したSRMのSS曲線である。比較のために添加していないSRMのSS曲線を併記する⁸⁾。

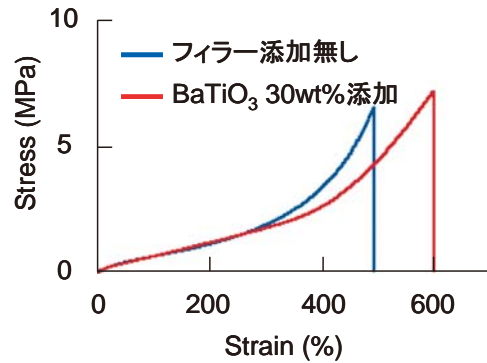


図-11 フィラー添加による材料物性変化

SRMはフィラーの添加による材料物性の変化が少なく、特にアクチュエータとして利用する低ひずみ領域(100%以下)でヤング率の変化が少ないことが分かった。高誘電フィラーを添加しても低ヤング率を維持したまま、誘電率を高くでき、高出力、高変位を可能にする。

6. 今後の展望

e-Rubberは、ドライな環境で使用でき、エネルギー変換効率が高いことから従来の電磁モータなどの駆動源に変わるものとして注目されるが、更なる高出力、高変位を実現することでモータとの置き換えが可能になると考えられる。現在、電磁モータが利用されている様々な産業分野にもイノベーションをもたらすことが期待でき、e-Rubberしか応用できないデバイスやロボット、医療や福祉など人の近い分野での製品展開が期待できる(図-12)。



図-12 e-Rubberの適応製品(イメージ)

7. おわりに

本開発内容は、共同研究先であるアドバンスト・ソフトマテリアルズ（株）の協力のもと実施した結果である。

参考文献

- 1) K. Kaneto et al., *Smart Mater. Struct.*, 16, S250 (2007)
- 2) E. Smela et al., *Science*, 268, 1735 (1995)
- 3) Q. Pei, O. Inganäs, *Synth. Met.*, 55-57, 3730 (1993)
- 4) K. Asaka et al., *J. Electroanal. Chem.*, 480, 186 (2000)
- 5) Madden, J. et al., *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 29 (3), 706 (2006)
- 6) *Advanced Materials*, 13 (7), 485-487 (2001)
- 7) K. Kato et al., *Macromolecules*, 46, 310-316 (2013)
- 8) <http://www.asmi.jp/wp-content/themes/asm/pdf/sliding.pdf>

著 者



中井孝憲



馬場一将



竹内宏充



井上勝成