

## 誘電アクチュエータ用スライドリングエラストマーの力学物性

眞弓皓一<sup>\*1</sup>, 中井孝憲<sup>\*2</sup>

## Mechanical Properties of Slide-Ring Materials for Dielectric Elastomer Actuators

Koichi Mayumi<sup>\*1</sup>, Takanori Nakai<sup>\*2</sup>

## 要旨

高分子エラストマーに環動架橋点を導入することで低ヤング率化, 低ヒステリシスロス化を同時に達成することができる。本稿では, 環動架橋構造を有する環動ゲルの力学物性発現メカニズムについて最新の研究成果を説明する。さらに, 誘電エラストマーアクチュエータ用に開発された SRM において, 環動架橋構造によって低ヤング率と低ヒステリシスロスの両立が実現されたことを紹介する。

## Abstract

Slide-ring materials (SRM) are polymeric elastomers with movable cross-linking points composed of ring molecules. The slidability of the cross-links leads to softness and low hysteresis in SRMs, which are beneficial for their application as dielectric elastomer actuators.

## 1. はじめに

誘電エラストマーアクチュエータは, 従来の無機材料を用いたアクチュエータに比べて軽量であり, 柔らかく大変形可能であるといった特徴を有しており, ソフトロボティクスへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。誘電エラストマーアクチュエータは, 伸縮可能な電極層の間に誘電層である高分子エラストマーが挟まれた構造となっている。誘電エラストマーアクチュエータ用エラストマーに求められる性質としては, 大きな変位を得るために, 誘電率が高く, かつ柔らかい(ヤング率が低い)ことが必要である。さらに, 駆動時のエネルギーロスを最小限にとどめるために, 繰り返し変形時の力学的ヒステリシスも小さくする必要がある。上記の必要要件を満たすために, 豊田合成株式会社は東京大学伊藤耕三研究室と株式会社 ASM との共同で, 誘電エラストマーアクチュエータ e-Rubber<sup>®</sup> の誘電層として, 環動架橋構造を有する新規エラストマー材料である Slide Ring Material (SRM) の開発を行っている<sup>1)</sup>。環動架橋とは, 高分子鎖同士を環状分子によって連結する架橋構造のことである。東京大学伊藤耕三研究室では, 線状高分子であるポリエチレングリコールが環状分子である  $\alpha$ -シクロデキストリンを貫通したネックレス状の超分子

複合体であるポリロタキサンを高分子ネットワークに組み込むことで環動架橋を有するゲル・エラストマー材料を開発しており, 通常の高分子ゲル・エラストマーに比べて低ヤング率かつ低ヒステリシスロスを示すことを明らかにしている<sup>2)~4)</sup>。また,  $\alpha$ -シクロデキストリンは大きな双極子モーメントを有しているため, ポリロタキサンを用いることでエラストマーの高誘電率化も期待できる。本稿では, 環動架橋構造が高分子ゲル・エラストマーの力学物性に与える影響について概説した後, 実際に誘電エラストマーアクチュエータに用いられている SRM の力学物性を紹介する。

## 2. 環動架橋の力学物性への影響

本節では, 環動架橋を導入することで低ヤング率および低ヒステリシスロスを実現できるメカニズムについて, ポリロタキサンを溶媒中で架橋した環動ゲルを例にとって説明する。

## 2-1. ヤング率の低減

高分子ゲルおよびゴムを変形させた際に生じる弾性力は, 変形に伴う高分子鎖の形態エントロピー変化が起源である。網目上高分子ネットワークを一軸伸長した際に, 網目構造が材料全体

\*1 東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻

\*2 先端材料開発部

の変形に相似に変形（アフィン変形）すると仮定すると、材料の弾性率は下記のように表されることが知られている（アフィンモデル）<sup>5)</sup>。

$$E_{AF} = \nu k_B T \quad (\text{式-1})$$

ここで、 $\nu$ は単位体積当たりの架橋点間部分鎖の数密度、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。

高分子鎖同士が環状分子によって架橋されている場合、架橋点間の部分鎖長が変形に応じて変化するため、この自由度が材料のヤング率にどのような影響を与えるのかを考える必要がある。環動架橋が力学物性に与える影響を調べるため、保田らは粗視化分子動力学（MD）法を用いて環動ゲルの伸長シミュレーションを実施した<sup>6)</sup>。まず、軸高分子と環状分子からなるポリロタキサンの分子モデルをバネ・ビーズモデルによって作製し<sup>7)</sup>、その後、環状分子同士に結合を生成することで、高分子鎖同士が8の字の架橋点で連結された環動ゲルを作製した（図-1）。環動ゲル内部における環動架橋点のスライドを定量するために、一軸伸長下における架橋点間部分鎖長分布を調べた<sup>6)</sup>。その結果、図-2に示したように、伸長状態では、環動架橋点のスライドに伴って、長い部分鎖と短い部分鎖が現れることが明らかとなり、この短い部分鎖の長さが伸長比 $\lambda$ に対し線形に変化することが分かった。

$$N_{short} = N_0 - N_{slide}(\lambda - 1) \quad (\text{式-2})$$

ここで、 $N_{short}$ は短い部分鎖のセグメント数、 $N_0$ は伸長前の架橋点間セグメント数、 $\lambda$ は伸長

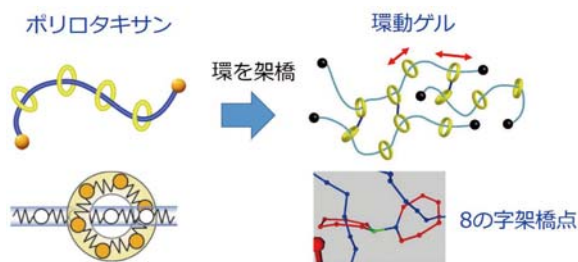


図-1 環動ゲルの作製プロセスと粗視化モデル<sup>6),7)</sup>

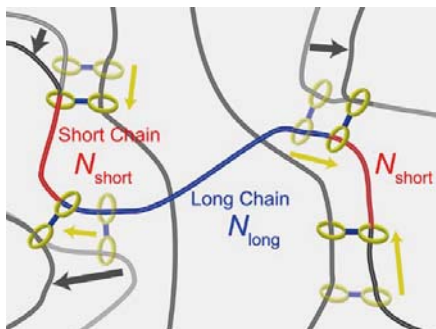


図-2 環動架橋点のスライドによる架橋点間部分鎖長の変化<sup>6)</sup>

比である。ここで、 $N_{slide}$ は環動架橋点のスライドする程度を表すパラメーターとなる。以上の知見を元に、環動ゲルの弾性率を記述する理論モデルを構築した<sup>6)</sup>。図-3に示したような3 chain modelにおいて、伸長方向をz方向（図-3の垂直方向）とした際に、xおよびy方向からz方向に部分鎖の移動を許すことで環動架橋点のスライドを表現する。z方向の部分鎖のセグメント数は $N_{long}$ 、xおよびy方向の部分鎖のセグメント数は $N_{short}$ となり、式-2に従って伸長に伴って変化するとする。さらに、各方向の部分鎖がガウス鎖であり、網目の変形をアフィン変形であると仮定すると、ヤング率は下記のように計算される<sup>6)</sup>。

$$E_{SR} = E_{af} (1 - N_{slide}/N_0)^2 \quad (\text{式-3})$$

ここで $E_{SR}$ は環動ネットワークの弾性率である。式-3は環動架橋点のスライドの程度 $N_{slide}$ と弾性率 $E_{SR}$ をつなぐ理論式となっており、 $N_{slide}$ が0の時（環動架橋点がかんくスライドしない場合）は、ヤング率はアフィンモデルの理論値 $E_{AF}$ に等しく、 $N_{slide}$ が大きくなるにつれてヤング率は $E_{AF}$ から小さくなることを表している。実際に、MDシミュレーションから定量した $N_{slide}$ を用いて式-3から環動ネットワークのヤング率 $E_{SR}$ を計算すると、MDシミュレーションから得られた環動ゲルのヤング率とよい一致を示すことから、理論モデルの正当性が確認された（図-4）。

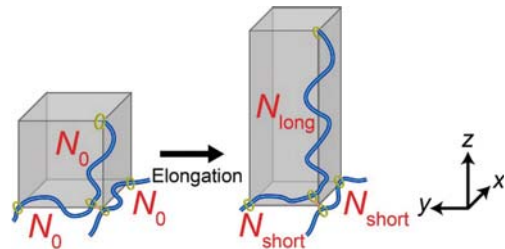


図-3 環動架橋点のスライドを考慮した3 chain modelの模式図<sup>6)</sup>

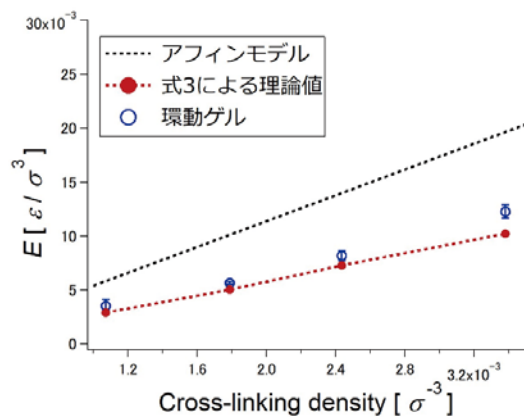


図-4 MDシミュレーションによって得られた環動ゲルにおける弾性率の架橋密度依存性と理論モデルによる予測値<sup>6)</sup>

## 2-2. ヒステリシスの低減

次に、環動ゲルの力学的ヒステリシスについて紹介する。一般に、共有結合によって架橋された高分子ゲル・エラストマーにおいてヤング率を低減しようとする、架橋密度を小さくすることになり、その結果としてダングリッド鎖や網目構造の欠陥の増加によって力学的ヒステリシスロスが増加する傾向がある<sup>5)</sup>。このことが、一般の高分子ゲル・エラストマーにおいて、低ヤング率と低ヒステリシスロスを両立することが困難な理由である。環動ゲルにおいては、架橋点のスライドがヤング率の低下につながることは2-1で説明した通りであるが、一方で架橋点のスライドは粘弾性緩和を誘起すると予想される。しかし、実際には、環動ゲルは極めて弾性的な力学応答を示すことが知られており、力学的ヒステリシスは極めて小さい<sup>8)</sup>。図-5に環動ゲルの線形粘弾性試験から得られた貯蔵弾性率 $E'$ 、損失弾性率 $E''$ の周波数依存性を示す。貯蔵弾性率 $E'$ の周波数依存性はほぼ見られず、損失弾性率 $E''$ よりも十分に大きいことから、弾性的な力学応答を示していることが分かる。また、大変形下における力学応答として、一軸伸長の負荷・除荷試験結果(歪み: 0% → 100% → 0%)を図-6に示すが、力学的ヒステリシスはほぼ見られず、環動ゲルは弾的に振る舞うことが分かる。また、図-6の点線は、理想ゴム弾性理論(Neo-Hookeanモデル)によるフィッティング結果であるが、伸長比2倍程度まで実験データとよい一致を示していることが分かる。環動ゲルの応力歪み特性が広い歪み領域で理想ゴム弾性理論と整合するという結果は、環動ゲルの二軸伸長試験によっても示されている<sup>9)</sup>。環動ゲルでは、変形に応じて、環動架橋点のスライドすることで網目構造が均一化され、応力集中が緩和されることが、理想ゴム弾性体としての振る舞いを生み出していると考えられる。

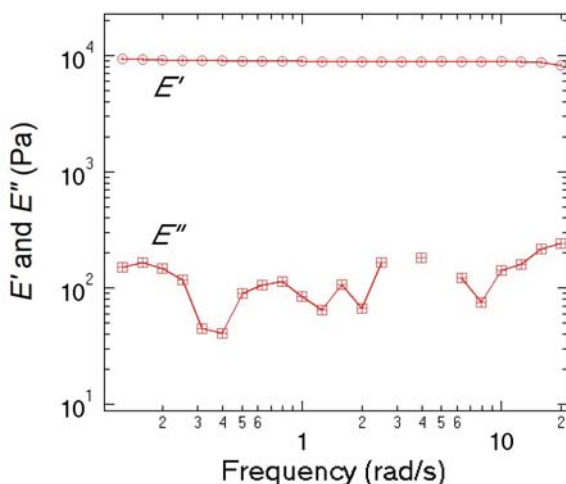


図-5 環動ゲルの粘弾性試験結果<sup>8)</sup>

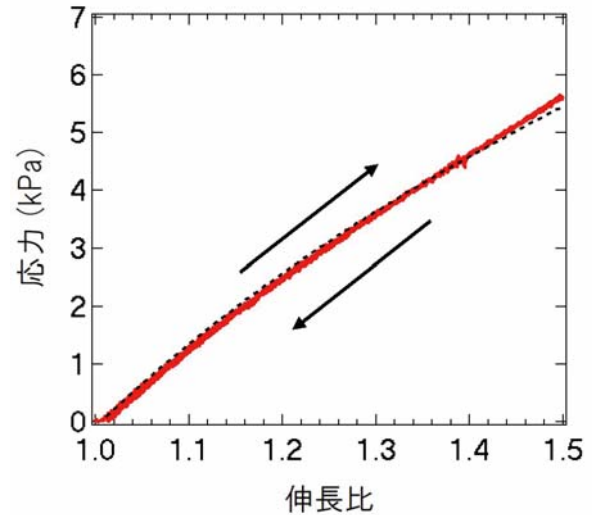


図-6 環動ゲルの負荷・除荷試験における応力・伸長比曲線<sup>8)</sup>

以上のように、環動ゲルは広い歪み域において理想ゴム弾性モデルによって記述される弾性的な力学応答を示し、力学的ヒステリシスロスはほぼ観察されないことが分かった。環動ゲルにおいて、可動架橋点のスライドすることによる力学緩和は起こると考えられるが、その緩和時間は、通常の力学試験で測定する時間スケールよりも十分速いと予想される。つまり、環動ゲルにおける8の字架橋点のスライドダイナミクスは、一般的な可逆架橋点の解離ダイナミクスよりも十分速いことが示唆される。実際にポリロタキサンの溶液中における環状分子のスライド拡散係数を全原子MDシミュレーションによって定量したところ、環状分子は10nm程度の距離を $\mu\text{s}$ 程度の短時間で拡散することが明らかとなっている<sup>10)</sup>。

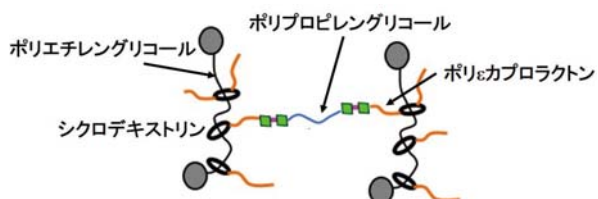
## 3. 誘電エラストマー用 SRM の力学物性

### 3-1. SRM の分子構造

ここから誘電アクチュエータで用いられている環動エラストマー(SRM)について紹介する。図-7にSRMの模式図を示す。線状高分子であるポリエチレングリコールが環状分子である $\alpha$ -シクロデキストリンを貫通したポリロタキサンを合成し、さらにポリロタキサンの $\alpha$ -シクロデキストリンにポリ $\epsilon$ カプロラク톤をグラフトした。このポリロタキサンのポリ $\epsilon$ カプロラク톤末端水酸基同士を架橋剤で連結することで環動ネットワークを作製した。架橋部位の高分子鎖部分にポリロタキサンとの相溶性が高いためポリエチレングリコールを用いることで溶媒を用いないエラストマー作製を実現している。また、ポリエチレングリコールは、主鎖に酸素



原子を有する A 型高分子であり、高い誘電率を有しているため分子構造内に組み込むことで  $\alpha$ -シクロデキストリンの大きな双極子モーメントを失われず SRM が高い誘電率を有している。



### 3-2. 粘弾性特性および大変形挙動

図-8にSRMの粘弾性試験結果を示す。図-5に示した環動ゲルの場合と同様に、SRMの貯蔵弾性率 $E'$ は損失弾性率 $E''$ よりも十分大きく、また測定した温度範囲で力学緩和は観察されなかった。 $E'$ は0.8MPa程度と極めて小さく、環動架橋による低ヤング率化が達成されていると考えられる。また、貯蔵弾性率 $E'$ の絶対温度に対する依存性を図-9に示す。貯蔵弾性率は絶対温度 $T$ に比例していることが分かり、環動架橋材料のヤング率を表す式-3と整合した。このことから、SRMの力学応答はエントロピー弾性に支配されていることを確認することができた。

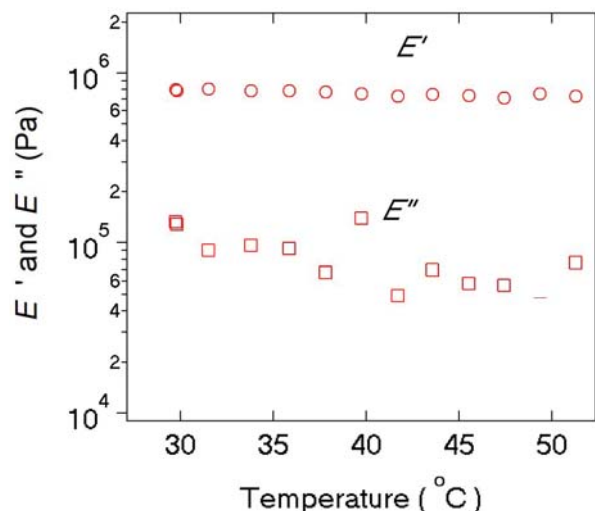
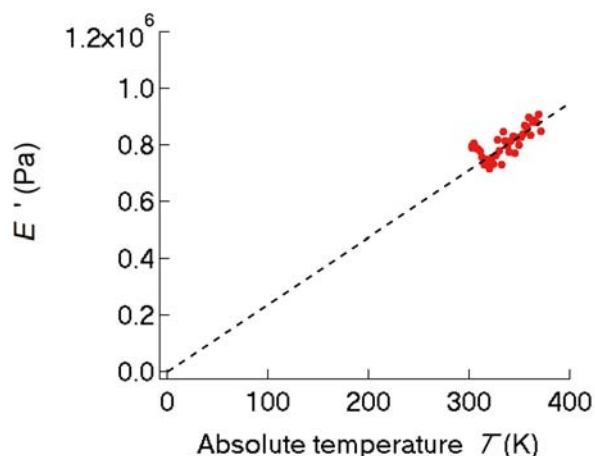
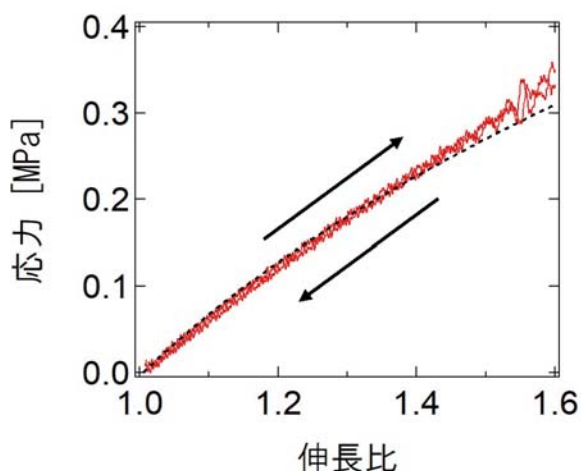


図-10に負荷・除荷試験時におけるSRMの応力・伸長比曲線を示す。図-6に示した環動ゲルの場合と同様に、ヒステリシスはほとんどないことが分かる。このことから、SRMは大変形下においても低ヒステリシスロスを示すことが明らかとなった。また、図-10の点線が理想ゴム弾性モデルによるフィッティングになるが、伸長比1.5程度まで理想ゴム弾性モデルとよい



一致を示すことが分かる。以上の結果は、環動ゲルと同様であり、SRMにおいても、環動架橋点のスライドによって低ヤング率化と低ヒステリシスロスの両方が達成されたことが示唆された。



## 4. まとめ、おわりに

本稿では、環動架橋点のスライドによる低ヤング率化、低ヒステリシスロスのメカニズムを説明し、また誘電エラストマーアクチュエータ用に開発されたSRMにおいても環動架橋による低ヤング率と低ヒステリシスロスの両立が達成されたことを紹介した。誘電エラストマーアクチュエータは今後様々な用途に展開されることが想定されており、環動架橋構造の最適化によって、SRMの更なる力学物性改質を目指していきたい。

## 参考文献

- 1) 眞弓 皓一, 中井 孝憲, 高分子, 69 (5), 212 (2020)
- 2) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.*, 13, po.485 (2001).
- 3) K. Ito, *Polym. J.*, 39, p.489 (2007).
- 4) K. Ito, K. Kato, K. Mayumi, Polyrotaxane and slide-ring materials, Royal Society of Chemistry (2015).
- 5) M. Rubinstein, R. H. Colby, Polymer physics, Oxford university press (2003).
- 6) Y. Yasuda, T. Masumoto, K. Mayumi, M. Toda, H. Yokoyama, H. Morita, K. Ito, *ACS Macro Lett.*, 9, p.1280 (2020).
- 7) Y. Yasuda, M. Toda, K. Mayumi, H. Yokoyama, H. Morita, K. Ito, *Macromolecules*, 52, p.3787 (2019).
- 8) C. Liu, H. Kadono, K. Mayumi, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *ACS Macro Lett.*, 6, 1409 (2017).
- 9) Y. Kondo, K. Urayama, M. Kidowaki, K. Mayumi, T. Takigawa, K. Ito, *J. Chem. Phys.*, 141, 134906 (2014).
- 10) Y. Yasuda, Y. Hidaka, K. Mayumi, T. Yamada, K. Fujimoto, S. Okazaki, H. Yokoyama, K. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 9655 (2019).

## 著 者



眞弓皓一



中井孝憲