



(10) **DE 11 2017 004 872 B4** 2023.10.26

(12) **Patentschrift**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2017 004 872.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2017/024920**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2018/061393**
(86) PCT-Anmeldetag: **07.07.2017**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **05.04.2018**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **18.07.2019**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.10.2023**

(51) Int Cl.: **C08L 101/02** (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01)
H01B 3/28 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

2016-189662	28.09.2016	JP
2017-049455	15.03.2017	JP

(73) Patentinhaber:

**Kyushu University, National University
Corporation, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken, JP;
Sumitomo Riko Company Limited, Komaki-shi,
Aichi-ken, JP**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,
80639 München, DE**

(72) Erfinder:

**Takagaki, Yusaku, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Matsushita, Yuuko, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Kobayashi, Jun, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Yoshikawa, Hitoshi, Komaki-shi, Aichi-ken, JP;
Takahashi, Wataru, Komaki-shi, Aichi-ken, JP; Ito,
Takamasa, Komaki-shi, Aichi-ken, JP; Takahara,
Atsushi, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken, JP; Matsuno,
Ryosuke, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken, JP; Ohsedo,
Yutaka, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken, JP**

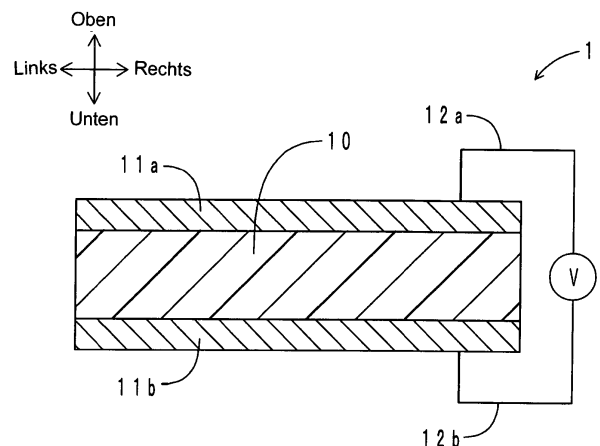
(56) Ermittelter Stand der Technik:

EP	2 705 549	B1
WO	2014/ 105 970	A1

(54) Bezeichnung: **Wandler mit dielektrischem Elastomermaterial**

(57) Hauptanspruch: Wandler, umfassend eine aus einem dielektrischen Elastomermaterial gebildete dielektrische Schicht und eine Mehrzahl von angeordneten Elektroden, mit der dielektrischen Schicht eingeschoben zwischen den Elektroden, der Wandler dadurch gekennzeichnet, dass: das dielektrische Elastomermaterial ein Copolymer mit einem Aufbau, wofür wenigstens eines aus einem Monomer A und einem Monomer C, das eine vernetzbare funktionelle Gruppe aufweist, und ein Monomer B, das eine polare Gruppe aufweist, statistisch oder alternierend copolymerisiert wurden, umfasst, der Glasübergangspunkt des Copolymers höchstens 5 °C beträgt, und in dem Copolymer die polare Gruppe in den aus dem Monomer B bestehenden Aufbaueinheiten über wenigstens vier geradkettig verbundene Atome mit der Polymerhauptkette gekoppelt ist, wobei die enthaltene Menge an polaren Gruppen bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Masse-% wenigstens 10 Masse-% und höchstens 25 Masse-% beträgt, und wobei die enthaltene Menge des Monomers B bei Anset-

zen des gesamten Copolymers als 100 Mol-% wenigstens 60 Mol-% und höchstens 98 Mol-% beträgt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wandler, umfassend eine aus einem dielektrischen Elastomermaterial gebildete dielektrische Schicht und eine Mehrzahl von angeordneten Elektroden, mit der dielektrischen Schicht eingeschoben zwischen den Elektroden.

[0002] Als Wandler sind Aktuatoren, Sensoren, stromerzeugende Elemente, oder dergleichen, die eine Umwandlung zwischen mechanischer Energie und elektrischer Energie vornehmen, oder Lautsprecher, Mikrophone, oder dergleichen, die eine Umwandlung zwischen Schallenergie und elektrischer Energie vornehmen, bekannt. Um kleinformatige und leichtgewichtige Wandler mit hoher Elastizität zu bilden, sind hochmolekulare Materialien wie dielektrische Elastomere nützlich.

[0003] Zum Beispiel kann ein Aktuator vom elektrostriktiven Typ durch Anordnen eines Paares von Elektroden an beiden Flächen in der Dickenrichtung einer dielektrischen Schicht aus einem dielektrischen Elastomer gebildet werden. Diese Art von Aktuator treibt ein anzutreibendes Element an, indem die dielektrische Schicht durch die Größe einer zwischen den Elektroden angelegten Spannung ausgedehnt und zusammengezogen wird. Die entwickelte Kraft und das Verschiebungsausmaß des Aktuators werden durch die Größe der angelegten Spannung und die zwischen den Elektroden entstehende elektrostatische Anziehung bestimmt. Das heißt, die entwickelte Kraft und das Verschiebungsausmaß des Aktuators werden umso größer, je größer die anlegbare Spannung ist und je größer die zwischen den Elektroden entstehende elektrostatische Anziehung ist.

[0004] Auf die gleiche Weise können ein Sensor und ein stromerzeugendes Element durch Anordnen eines Paares von Elektroden an beiden Flächen in der Dickenrichtung einer dielektrischen Schicht aus einem dielektrischen Elastomer gebildet werden. Bei dem Sensor und dem stromerzeugenden Element entsteht eine elektromotorische Kraft, indem sich die dielektrische Schicht ausdehnt und zusammenzieht. Das Ausmaß der Erzeugung der elektromotorischen Kraft steht in einem Verhältnis zu dem Verschiebungsausmaß des Abstands zwischen den Elektroden und der relativen Dielektrizitätskonstanten der dielektrischen Schicht. Das heißt, die elektromotorische Kraft wird umso größer, je größer das Verschiebungsausmaß des Abstands zwischen den Elektroden ist und je größer die relative Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Schicht ist.

[0005] Beispielsweise weist Silikonkautschuk eine hervorragende dielektrische Durchschlagsbeständigkeit auf, doch ist die relative Dielektrizitätskonstante gering. Daher ist bei einer Bildung der dielektrischen Schicht aus Silikonkautschuk die elektrostatische Anziehung in Bezug auf die angelegte Spannung klein, und können die entwickelte Kraft und das Verschiebungsausmaß, die von einem Aktuator gewünscht werden, nur schwer erhalten werden. Auch bei einem Sensor und einem stromerzeugenden Element kann die gewünschte elektromotorische Kraft nur schwer erhalten werden. Im Fall von Acrylkautschuk und Nitrilkautschuk ist zwar die relative Dielektrizitätskonstante verglichen mit Silikonkautschuk hoch, doch kann sie noch nicht als ausreichend bezeichnet werden. Daher werden Versuche angestellt, um die relative Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Schicht durch Einbringen polarer Gruppen in ein das Basismaterial darstellendes Elastomer oder Zerstreuen von Teilchen mit einer großen relativen Dielektrizitätskonstanten in diesem zu erhöhen.

[0006] Beispielsweise ist in dem Patentliteraturbeispiel 1 ein künstlicher Muskel beschrieben, der einen elastischen Dünnsfilm aus einem elektrostriktiven Polymer, wobei polare Gruppen in Seitenketten von Silikonkautschuk oder dergleichen eingebracht wurden, und elastische Elektroden enthält. In dem Patentliteraturbeispiel 2 ist ein Polymermaterial beschrieben, wobei ein Copolymer von (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäure, einer Ionenflüssigkeit, sowie Acrylnitril vernetzt wurde. In dem Patentliteraturbeispiel 3 ist ein Dielektrikum für einen hochmolekularen Aktuator aus einem Block-Copolymer (A) beschrieben, das einen Polymerblock (B1) aus Methacrylsäure und einen Polymerblock (B2) aus Acrylsäurealkylester aufweist. In Absatz [0040] des Patentliteraturbeispiels 3 ist eine Form beschrieben, bei der die Polymerblöcke (B1), (B2) mit der Absicht, die relative Dielektrizitätskonstante zu erhöhen, als Zusatzbestandteil Monomere mit polaren Gruppen enthalten. In dem Patentliteraturbeispiel 4 ist ein aus einem Elastomer, mit dem eine polare Verbindung pfropfgekoppelt ist, hergestellter dielektrischer Film beschrieben. In dem Patentliteraturbeispiel 5 ist ein aus einem Elastomer, worin Nanoteilchen mit Cyanogruppen zerstreut sind, hergestellter dielektrischer Film beschrieben. WO 2014/105970 A1 beschreibt einen Wandler und ein Herstellungsverfahren davon. EP 2 705 549 B1 offenbart eine elektromechanische Wandlereinrichtung.

Patentliteraturbeispiel 1: Patentoffenlegungsschrift JP 2008-199784 A

Patentliteraturbeispiel 2: Patentoffenlegungsschrift JP 2015-67662 A

Patentliteraturbeispiel 3: Internationale Veröffentlichung WO 2009/025187 A1

Patentliteraturbeispiel 4: Patentoffenlegungsschrift JP 2011-072112 A

Patentliteraturbeispiel 5: Patentoffenlegungsschrift JP 2015-187931 A

[0007] Wenn polare Gruppen in ein Elastomer eingebracht werden, wird die Polarität des Elastomers hoch und die relative Dielektrizitätskonstante groß. In diesem Fall wird die entwickelte Kraft, die bei Anlegung einer Spannung erhalten wird, gemäß der folgenden Formel (i) groß. Daher wurden die Untersuchungen bisher von dem Gesichtspunkt angestellt, auf welche Weise viele polare Gruppen eingebracht werden können, um die relative Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Schicht groß zu gestalten.

$$F = \varepsilon_0 \varepsilon_r \times (V/d)^2 \quad (i)$$

(F: entwickelte Kraft; ε_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum; ε_r : relative Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Schicht; V: angelegte Spannung; d: Dicke der dielektrischen Schicht)

[0008] Doch die Erfinder der vorliegenden Erfindung sind durch wiederholte eifrige Untersuchungen zu der Erkenntnis gelangt, dass nur durch Vermehren der Menge der polaren Gruppen in dem Elastomer lediglich der Elastizitätsmodul groß wird, aber keine ausreichende Wirkung zur Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstanten erhalten werden kann. Als Grund dafür wird angenommen, dass bei einer Zunahme der Menge der polaren Gruppen die polaren Gruppen untereinander oder die polaren Gruppen und die Elastomerkette interferieren und die polaren Gruppen durch die Wechselwirkung agglutinieren. Beispielsweise weist Acrylnitril eine polare Gruppe (Cyanogruppe: -CN) auf. Doch Polyacrylnitril, wofür es polymerisiert wurde, ist hart, und auch seine relative Dielektrizitätskonstante ist mit etwa 4 nicht hoch. Bei dem Polymermaterial, das in dem Patentliteraturbeispiel 2 beschrieben ist, ist Acrylnitril copolymerisiert. Es lässt sich jedoch nicht sagen, dass nur dadurch eine ausreichende Wirkung zur Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstanten besteht. In Absatz [0028] dieses Patentliteraturbeispiels ist beschrieben, dass das Elastizitätsmodul groß wird, wenn die enthaltene Menge an Acrylnitril 45 Masseprozent übersteigt.

[0009] Die vorliegende Erfindung erfolgte angesichts dieser Umstände und hat die Aufgabe, einen weichen Wandler, wofür ein weiches dielektrisches Elastomermaterial mit einer großen relativen Dielektrizitätskonstanten verwendet wird, bereitzustellen.

(1) Das dielektrische Elastomermaterial, das von dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst wird, umfasst ein Copolymer mit einem Aufbau, wofür wenigstens eines aus einem Monomer A und einem Monomer C, das eine vernetzbare funktionelle Gruppe aufweist, und ein Monomer B, das eine polare Gruppe aufweist, statistisch oder alternierend copolymerisiert wurden, wobei in dem Copolymer die polare Gruppe in den aus dem Monomer B bestehenden Aufbaueinheiten über wenigstens vier geradkettig verbundene Atome mit der Polymerhauptkette gekoppelt ist.

[0010] Das Copolymer, das das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, bildet, enthält Aufbaueinheiten aus dem Monomer B, das eine polare Gruppe enthält. Die polare Gruppe ist eine funktionelle Gruppe mit hoher Polarität. In den Aufbaueinheiten aus dem Monomer B ist die polare Gruppe über wenigstens vier geradkettig verbundene Atome mit der Polymerhauptkette gekoppelt. Mit anderen Worten sind zwischen den polaren Gruppen und der Polymerhauptkette wenigstens vier geradlinig verbundene Atome vorhanden. Durch das Entfernen der polaren Gruppen und der Polymerhauptkette voneinander interferieren die polaren Gruppen kaum mit der Polymerhauptkette und wird die Bewegung der polaren Gruppen durch die Polymerkette kaum eingeschränkt. Dadurch werden die polaren Gruppen leicht beweglich und kann die Weichheit des Copolymers, und folglich des dielektrischen Elastomermaterials, erhöht werden. Da außerdem die Besonderheit der polaren Gruppen, dass die Polarität hoch ist, in vollem Umfang hervorgebracht wird, kann die relative Dielektrizitätskonstante des Copolymers, und daher des dielektrischen Elastomermaterials, erhöht werden.

[0011] Das Copolymer, das das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, bildet, weist den Aufbau eines statistischen Copolymers oder eines alternierenden Copolymers auf Basis wenigstens eines aus dem Monomer A und dem Monomer C, und des Monomers B auf. Die Aufbaueinheiten des Copolymers sind ein Beliebiges aus A-B, B-C und A-B-C (für die Anordnungsreihenfolge der sich wiederholenden Einheiten bestehen keine Beschränkungen). Da die einzelnen Aufbaueinheiten zufällig oder abwechselnd gekoppelt sind, folgen Aufbaueinheiten aus dem Monomer B, das die polare Gruppe aufweist, verglichen mit dem Aufbau eines Block-Copolymers kaum aufeinander. Das heißt, es kommt kaum dazu, dass Aufbaueinheiten aus dem Monomer B mit der polaren Gruppe einander benachbart sind. Dadurch wird eine Interferenz der polaren Gruppen untereinander unterdrückt und werden die pola-

ren Gruppen leicht beweglich. Folglich kann die Weichheit des Copolymers, und folglich des dielektrischen Elastomermaterials, erhöht werden. Da außerdem die Besonderheit der polaren Gruppen, dass die Polarität hoch ist, in vollem Umfang hervorgebracht wird, kann die relative Dielektrizitätskonstante des Copolymers, und daher des dielektrischen Elastomermaterials, erhöht werden.

[0012] In dem Patentliteraturbeispiel 3 ist ein Block-Copolymer beschrieben. Wie in den Absätzen [0056] bis [0060] dieses Literaturbeispiels beschrieben, wird das Block-Copolymer (A) hergestellt, indem nach der Herstellung des ersten Polymerblocks (B1) der zweite Polymerblock (B2) hergestellt und mit dem ersten Polymerblock (B1) gekoppelt wird. In den hergestellten Polymerblöcken (B1), (B2) folgen gleiche Monomere aufeinander. Wenn die Polymerblöcke unter Hinzufügung von Monomeren mit polaren Gruppen hergestellt werden, interferieren die polaren Gruppen daher untereinander und ist die Wirkung zur Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstanten gering.

[0013] (2) Der Wandler der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass er eine dielektrische Schicht aus dem oben beschriebenen dielektrischen Elastomermaterial und mehrere Elektroden, die mit der dielektrischen Schicht dazwischen angeordnet werden, umfasst.

[0014] Wie oben beschrieben, ist die relative Dielektrizitätskonstante des dielektrischen Elastomermaterials, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, hoch. Daher ist bei der dielektrischen Schicht des Wandlers der vorliegenden Erfindung die statische Anziehung in Bezug auf die angelegte Spannung groß. Zudem ist das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, weich. Daher können bei dem Wandler der vorliegenden Erfindung auch im Fall einer verhältnismäßig kleinen angelegten Spannung eine große Kraft und ein großes Verschiebungsausmaß erhalten werden.

Fig. 1 ist eine geschnittene schematische Ansicht eines Aktuators, der eine Ausführungsform des Wandlers der vorliegenden Erfindung darstellt.

Fig. 2 ist eine vorderseitige Frontansicht eines an einer Messvorrichtung angebrachten Aktuators.

Fig. 3 ist eine Schnittansicht entlang von III-III in **Fig. 2**.

Fig. 4 ist eine Draufsicht auf einen Aktuator zur Messung des Verschiebungsausmaßes.

Fig. 5 ist eine Schnittansicht entlang von V-V in **Fig. 4**.

Erklärung der Bezugszeichen

1: Aktuator (Wandler); 10: dielektrische Schicht; 11a, 11b: Elektrode; 12a, 12b: Verdrahtung

5: Aktuator; 50: dielektrische Schicht; 51a, 51b: Elektrode; 52: obere Einspanneinrichtung; 53: untere Einspanneinrichtung

6: Aktuator; 60: dielektrische Schicht; 61a, 61b: Elektrode; 62: Stromquelle; 63: Verschiebungsmesser; 610a, 610b: Klemmenabschnitt; 630: Markierung

[0015] Nachstehend werden Ausführungsweisen für das dielektrische Elastomermaterial und den Wandler der vorliegenden Erfindung erklärt. Das dielektrische Elastomermaterial und der Wandler der vorliegenden Erfindung sind jedoch nicht auf die nachstehenden Formen beschränkt; innerhalb eines Umfangs, der nicht von dem Hauptinhalt der vorliegenden Erfindung abweicht, können verschiedene Formen, an denen für einen Fachmann machbare Änderungen, Verbesserungen usw. vorgenommen wurden, ausgeführt werden.

Das dielektrische Elastomermaterial

[0016] Das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, enthält ein Copolymer mit einem Aufbau, wofür wenigstens eines aus einem Monomer A und einem Monomer C, das eine vernetzbare funktionelle Gruppe aufweist, und ein Monomer B, das eine polare Gruppe aufweist, statistisch oder alternierend copolymerisiert wurden.

Das Monomer A

[0017] Für das Monomer A bestehen keine wesentlichen Beschränkungen. Da das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, als dielektrische Schicht eines Wandlers verwendet wird, ist die Wahl eines Monomers mit einer vergleichsweise großen relativen Dielektrizitätskonstanten, das Weichheit hervorbringen kann, ratsam. Außerdem ist die Wahl eines Monomers, das mit

dem Monomer B copolymerisierbar ist, und dessen Glasübergangspunkt (T_g) als Copolymer höchstens 5 °C erreicht, ratsam. Beispielsweise können Monomere, die für Isoprenkautschuk, Butadienkautschuk, Ethylenpropylenkautschuk, Nitrilkautschuk, Chloroprenkautschuk, Butylkautschuk, chlorsulfonierten Polyethylenkautschuk, Fluorkautschuk, thermoplastische Elastomere, Acrylkautschuk, Silikonkautschuk und Urethankautschuk verwendet werden, angeführt werden. Unter den genannten sind von dem Gesichtspunkt der leichten Copolymerisierbarkeit mit dem Monomer B für Acrylkautschuk, Silikonkautschuk und Urethankautschuk verwendete Monomere, das heißt, (Meth)acrylatmonomere, Silikonmonomere und Urethanmonomere ideal. Bei dem Monomer A kann es sich um eine Art, aber auch um zwei oder mehr Arten handeln.

[0018] Der Ausdruck „(Meth)acrylmonomere“ bedeutet, dass er sowohl Acrylate als auch Methacrylate umfasst. „(Meth)acrylatmonomere“ bedeuten Monomere, die (Meth)acryloylgruppen enthalten. Der Ausdruck „(Meth)acryloylgruppen“ bedeutet, dass er sowohl Acryloylgruppen als auch Methacryloylgruppen umfasst. Als (Meth)acrylatmonomere sind Alkyl(meth)acrylate wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, oder dergleichen ideal.

[0019] Wenn ein Alkyl(meth)acrylat verwendet wird, ist erwünscht, dass die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe wenigstens 1 und höchstens 12 beträgt. Noch idealer beträgt sie höchstens 8. Mit der Zunahme der Kohlenstoffzahl wird die Alkylgruppe länger und größer. In diesem Fall besteht die Gefahr, dass es leicht zu einer Interferenz der polaren Gruppe des Monomers B mit der Alkylgruppe des Monomers A kommt und die Wirkung zur Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstanten gering wird. Wenn die Alkylgruppe länger wird, nimmt außerdem die Kristallinität zu und nimmt die Weichheit ab.

[0020] Silikonmonomere bedeuten Monomere, bei denen eine Siloxanbindung möglich ist. Als Silikonmonomere sind Diethoxydimethylsilan, das eine bifunktionelle Alkoxygruppe aufweist, Diethoxymethylsilan, Diethoxymethylvinylsilan, Dimethoxydimethylsilan, Dimethoxy(methyl)silan, Dimethoxymethylvinylsilan, oder dergleichen ideal. Urethanmonomere bedeuten Monomere, bei denen eine Urethanbindung möglich ist.

Das Monomer B

[0021] Das Monomer B weist eine polare Gruppe auf. Es ist ratsam, dass die polare Gruppe eine funktionelle Gruppe aus Bindungen ist, die ein hohes Dipolmoment, das mit der relativen Dielektrizitätskonstanten wechselwirkt, aufweisen. Konkret können etwa eine Cyanogruppe, eine Ethergruppe, eine Estergruppe, eine Fluorgruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Carbonatgruppe, oder dergleichen, bei denen es sich um bereits bekannte hochpolare Gruppen handelt, angeführt werden.

[0022] In dem Copolymer sind die polaren Gruppen in den Aufbaueinheiten aus dem Monomer B über wenigstens vier geradlinig verbundene Atome mit der Polymerhauptkette gekoppelt. Von den Gesichtspunkten der Weichheit und der Steuerung der Polymerisation her beträgt die Anzahl der Atome, die in einer Reihe zwischen der polaren Gruppe und der Polymerhauptkette vorhanden sind, wenigstens vier. Wenn die Anzahl der polaren Gruppen eine Mehrzahl ist, wird die Anzahl der Atome zwischen der polaren Gruppe, die der Polymerhauptkette am nächsten liegt, und der Polymerhauptkette gezählt. Es ist günstig, wenn es sich bei den Atomen, die in einer Reihe zwischen der polaren Gruppe und der Polymerhauptkette vorhanden sind, um wenigstens eine Art aus Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Stickstoff (N) und Schwefel (S) handelt. Beispielsweise kann für das Gerüst des Monomers B mit Ausnahme der polaren Gruppe Acryl(meth)acrylat mit einer Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe von wenigstens 2, Silan, das eine bifunktionelle Alkoxygruppe und eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von wenigstens 2 aufweist, oder dergleichen angeführt werden.

[0023] Um das Obige zusammenzufassen, sind für das Monomer B Cyanoethyl(meth)acrylat (Anzahl der Atome zwischen der Polymerhauptkette und der Cyanogruppe: 4), Cyanopropyl(meth)acrylat (Anzahl der Atome zwischen der Polymerhauptkette und der Cyanogruppe: 5), Cyanobutyl(meth)acrylat (Anzahl der Atome zwischen der Polymerhauptkette und der Cyanogruppe: 6), oder dergleichen ideal. Außerdem sind cyanogruppenmodifiziertes Silan, wofür Dimethoxy-3-Mercaptopropylmethylsilan mit Acrylnitril reagiert wurde (Anzahl der Atome zwischen der Polymerhauptkette und der Cyanogruppe: 6), cyanogruppenmodifiziertes Silan, wofür Dimethoxy-3-Mercaptopropylmethylsilan mit 2-Methylenglutarnitril reagiert wurde (Anzahl der Atome zwischen der Polymerhauptkette und der Cyanogruppe: 6), und dergleichen ideal. Von den Genannten kann eine Art allein verwendet werden, doch können auch zwei oder mehr Arten gemeinsam verwendet werden.

[0024] Wenn die enthaltene Menge an polaren Gruppen hoch wird, nimmt die Weichheit des Copolymers ab. Doch wenn zu wenig polare Gruppen vorhanden sind, wird keine Wirkung zur Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstanten erhalten. Aus diesem Grund ist die enthaltene Menge an polaren Gruppen bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Masse-% wenigstens 10 Masse-% und ideal wenigstens 12 Masse-%. Außerdem ist die enthaltene Menge an polaren Gruppen bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Masse-% höchstens 25 Masse-% und ideal höchstens 22 Masse-%. Aus dem gleichen Grund ist die enthaltene Menge des Monomers B bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Mol-% wenigstens 60 Mol-%. Außerdem ist die enthaltene Menge des Monomers B bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Mol-% höchstens 98 Mol-% und ideal höchstens 90 Mol-%.

Das Monomer C

[0025] Das Monomer C weist eine vernetzbare funktionelle Gruppe (Vernetzungsgruppe) auf und erfüllt die Rolle des Vernetzens des Copolymers. Als vernetzbare funktionelle Gruppe kann eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine Thiolgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Silanolgruppe, eine Epoxidgruppe, eine Vinylgruppe, oder dergleichen angeführt werden. Da das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, als dielektrische Schicht eines Wandlers verwendet wird, ist es ratsam, als Monomer C ein Monomer mit einer verhältnismäßig großen relativen Dielektrizitätskonstanten zu wählen. Beispielsweise können (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurehydroxyethyl, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylsäureglycidyl, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan, Dimethoxymethylvinylsilan, 3-Glycidyloxypropyl(dimethoxy)methylsilan, 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilan, 3-Aminopropyldiethoxymethylsilan, Diethoxy(3-glycidyloxypropyl)methylsilan, Diethoxymethylvinylsilan, oder dergleichen angeführt werden.

Das Copolymer

[0026] Das Copolymer, das das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, bildet, weist den Aufbau eines statistischen Copolymers oder eines alternierenden Copolymers aus wenigstens einem aus dem Monomer A und dem Monomer C, und dem Monomer B auf. Für das Verfahren zur Herstellung des Copolymers bestehen keine wesentlichen Beschränkungen. Beispielsweise kann ein beliebiges aus einem statistischen Copolymer oder einem alternierenden Copolymer des Monomers A und des Monomers B, einem statistischen Copolymer oder einem alternierenden Copolymer des Monomers B und des Monomers C, und einem statistischen Copolymer oder einem alternierenden Copolymer des Monomers A, des Monomers B und des Monomers C angeführt werden. Außerdem ist es möglich, nach einer statistischen oder alternierenden Copolymerisation wenigstens eines aus dem Monomer A und dem Monomer C, und eines Vorläufers des Monomers B (eines Monomers B', das keine polare Gruppe aufweist) ein Monomer mit einer polaren Gruppe mit den Aufbaueinheiten des Monomers B' zu reagieren und Aufbaueinheiten des Monomers B, das eine polare Gruppe aufweist, zu synthetisieren. Das heißt, es ist möglich, nach der Herstellung eines Copolymers aus wenigstens einem aus dem Monomer A und dem Monomer C, und dem Monomer B' eine Modifikationsbehandlung vorzunehmen, um dem Monomer B' eine polare Gruppe zu verleihen. Beispielsweise kann im Fall der Verleihung einer Cyanogruppe ein cyanogruppenhaltiges Monomer wie Acrylnitril, 2-Methylenglutarnitril, Tetracyanoethylen, oder dergleichen verwendet werden.

[0027] Von dem Gesichtspunkt der Sicherstellung der Weichheit her ist es günstig, wenn das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Copolymers wenigstens 10.000 beträgt. Noch idealer beträgt es wenigstens 50.000 und insbesondere wenigstens 80.000. Andererseits ist es von dem Gesichtspunkt der gleichmäßigen Löslichkeit in Bezug auf das erforderliche Lösemittel, das bei der Filmherstellung erforderlich ist, günstig, wenn es höchstens 5.000.000 beträgt, wobei höchstens 2.000.000 noch idealer ist. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht kann unter Verwendung einer Gelpermeationschromatographie(GPC)-Vorrichtung gemessen werden.

[0028] Der Glasübergangspunkt (T_g) des Copolymers beträgt von dem Gesichtspunkt der Sicherstellung der Weichheit her höchstens 5 °C. Noch idealer beträgt er höchstens 0 °C. Der Glasübergangspunkt kann unter Verwendung eines Differentialscanningkalorimeters (DSK) gemessen werden.

[0029] Es ist günstig, wenn die relative Dielektrizitätskonstante des Copolymers wenigstens 10 beträgt. In der vorliegenden Beschreibung wird die relative Dielektrizitätskonstante durch Anordnen einer Probe des Copolymers an einem Probenhalter (Modell 12962A von Solartron) und gleichzeitige Verwendung eines dielektrischen Interface (Modell 1296 der gleichen Firma) und eines Frequenzganganalysators (Modell 1255B der gleichen Firma) gemessen (Messfrequenz 100 Hz).

[0030] Es ist es ratsam, dass das Copolymer einen vernetzten Aufbau aufweist, das heißt, ein vernetzter Körper ist. Wenn es einen vernetzten Aufbau aufweist, wird der Elastizitätsmodul groß und die mechanische Stärke groß. Außerdem wird auch die dielektrische Durchschlagfestigkeit groß. Um das Copolymer zu vernetzen, kann ein der Vernetzungsgruppe des Monomers C entsprechendes allgemein bekanntes Vernetzungsmittel, Vernetzungsbeschleunigungsmittel, Vernetzungshilfsmittel, oder dergleichen verwendet werden. Wenn zum Beispiel Schwefel verwendet wird, kommt es häufig dazu, dass in dem Copolymer nach der Vernetzung ein Reaktionsrückstand aus nicht reagiertem Schwefel, einem Vulkanisationsbeschleuniger, Zerfallsprodukten davon, oder dergleichen zurückbleibt. Der Reaktionsrückstand ionisiert und wird zur Ursache für eine Abnahme der dielektrischen Durchschlagfestigkeit des Copolymers, und folglich des dielektrischen Elastomermaterials. Folglich ist es aus dem Grund, die Ionenkomponente in dem Copolymer zu verringern, ratsam, als Vernetzungsmittel eine metallorganische Verbindung oder eine Isocyanatverbindung zu verwenden. Wenn eine metallorganische Verbindung verwendet wird, werden die aus der metallorganischen Verbindung gebildeten Metalloxidteilchen in dem Copolymer zerstreut. Daher kann die dielektrische Durchschlagfestigkeit des Copolymers noch weiter vergrößert werden. Für die metallorganische Verbindung können Metallalkoxydverbindungen, Metallacylatverbindungen und Metallchelatverbindungen angeführt werden. Es kann eine einzelne daraus gewählte Art verwendet werden, doch können auch zwei oder mehr Arten gemeinsam verwendet werden. Es ist erwünscht, dass die metallorganische Verbindung wenigstens eine aus Titan, Zirkonium, Aluminium, Silizium, Bor, Hafnium, Mangan, Eisen, Kobalt, Germanium, Yttrium, Niob, Lanthan, Cerium, Tantal, Wolfram und Magnesium gewählte Elementart enthält.

[0031] Das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, kann zusätzlich zu dem Copolymer andere Bestandteile enthalten. Wenn zum Beispiel ein isolierendes Füllmaterial, das über elektrische Isolierfähigkeit verfügt, aufgenommen wird, wird die dielektrische Durchschlagfestigkeit des dielektrischen Elastomermaterials groß. Für das isolierende Füllmaterial sind anorganische Teilchen mit einem Volumenwiderstand von wenigstens $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ideal. Beispielsweise können Teilchen von Titanoxid, Siliziumoxid, Zirkoniumoxid, Bariumtitanat, Calciumcarbonat, Ton, kalzinierem Ton, Talk, oder dergleichen angeführt werden. Für das isolierende Füllmaterial kann eine Art allein verwendet werden, doch können auch zwei oder mehr Arten gemeinsam verwendet werden.

[0032] Wenn ein piezoelektrisches Füllmaterial aufgenommen wird, kann das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, als piezoelektrische Schicht eines Wandlerelements, das über eine piezoelektrische Funktion verfügt, verwendet werden. Als piezoelektrisches Füllmaterial kann eine Verbindung, die piezoelektrische Eigenschaften aufweist, verwendet werden. Für die Verbindung, die piezoelektrische Eigenschaften aufweist, besteht keine Beschränkung auf organische Substanzen oder anorganische Substanzen, und zum Beispiel ist ein starkes Dielektrikum mit einem Kristallaufbau vom Perovskittyp ratsam. Beispielsweise können Bariumtitanat, Strontiumtitanat, Kaliumniobat, Natriumniobat, Lithiumniobat, Kaliumnatriumniobat, Bleizirkonattitanat (PZT), Bariumstrontiumtitanat (BST), Bismutlanthantitanat (BLT), Strontiumbismuttantalat (SBT), oder dergleichen angeführt werden. Für das piezoelektrische Füllmaterial kann eine Art allein verwendet werden, doch können auch zwei oder mehr Arten gemeinsam verwendet werden.

Das Verfahren zur Herstellung des dielektrischen Elastomermaterials

[0033] Das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, kann durch statistisches oder alternierendes Copolymerisieren wenigstens eines aus dem Monomer A und dem Monomer C, und des Monomers B hergestellt werden. Oder es kann hergestellt werden, indem nach einer statistischen oder alternierenden Copolymerisation wenigstens eines aus dem Monomer A und dem Monomer C, und eines Vorläufers des Monomers B (eines Monomers B', das keine polare Gruppe aufweist) ein Monomer mit einer polaren Gruppe mit den Aufbaueinheiten des Monomers B' reagiert wird. Dabei kann dem erhaltenen Copolymer ein Vernetzungsmittel oder dergleichen beigegeben werden und das Copolymer vernetzt werden. Es ist auch eine Vermischung mit anderen Monomeren in einem die Funktion nicht beeinträchtigenden Ausmaß möglich. Außerdem können dem erhaltenen Copolymer andere Bestandteile wie ein isolierendes Füllmaterial, ein piezoelektrisches Füllmaterial, ein Plastifizierungsmittel, ein Bearbeitungshilfsmittel, ein Alterungsschutzmittel, ein Weichmacher, ein Färbemittel, oder dergleichen beigegeben werden.

Der Wandler

[0034] Der Wandler der vorliegenden Erfindung umfasst eine dielektrische Schicht aus dem obigen dielektrischen Elastomermaterial und mehrere Elektroden, die mit der dielektrischen Schicht dazwischen angeordnet werden.

[0035] Von den Gesichtspunkten der Sicherstellung der Filmbildungsgenauigkeit und der Verringerung von Fehlern her ist es ratsam, dass die Dicke der dielektrischen Schicht wenigstens 5 µm beträgt. Wenn die Dicke der dielektrischen Schicht andererseits zu groß wird, wird für den Antrieb eine große Spannung erforderlich und werden die Kosten hoch. Daher ist es ratsam, dass die Dicke der dielektrischen Schicht höchstens 200 µm beträgt.

[0036] Es ist ratsam, dass die mehreren Elektroden der dielektrischen Schicht folgend verformbar sind. Eine solche Elektrode kann unter Verwendung eines Bindemittels und eines leitenden Materials gebildet werden. Von dem Gesichtspunkt einer derartigen Bildung der Elektrode, dass der elektrische Widerstand auch beim Ausdehnen und Zusammenziehen nur schwer zunimmt, her ist als Bindemittel ein Elastomer ideal. Als Elastomer kann ein vernetzter Kautschuk wie Nitrilkautschuk (NBR), hydrierter Nitrilkautschuk (H-NBR), Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM), Silikonkautschuk, Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Acrylkautschuk, Urethankautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, chloresulfoniertes Polystyrol, chloriertes Polyethylen, oder dergleichen, und ein thermoplastisches Elastomer auf Styrolbasis, Olefinbasis, PVC-Basis, Polyesterbasis, Polyurethanbasis, Polyamidbasis, oder dergleichen angeführt werden. Oder es kann auch ein durch Einbringen einer funktionellen Gruppe oder dergleichen modifiziertes Elastomer wie epoxidmodifizierter Acrylkautschuk, carboxylgruppenmodifizierter hydrierter Nitrilkautschuk, oder dergleichen verwendet werden.

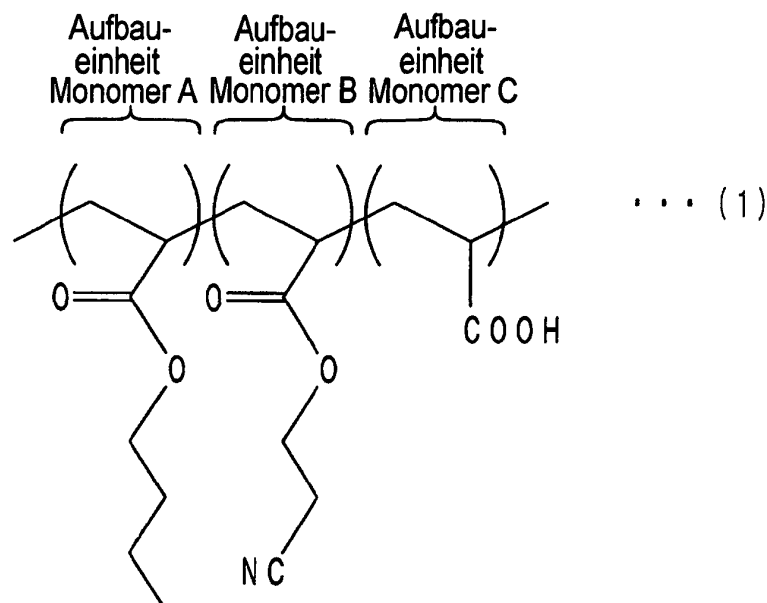
[0037] Für die Art des leitenden Materials bestehen keine wesentlichen Beschränkungen. Es kann passend aus leitendem Kohlenstoffpulver wie Ruß, Kohlenstoffnanoröhren, Graphit, Graphen, oder dergleichen, Metallpulver von Silber, Gold, Kupfer, Nickel, Rhodium, Palladium, Chrom, Titan, Platin, Eisen sowie Legierungen davon, oder dergleichen, usw. gewählt werden. Es ist auch möglich, ein Pulver aus mit Metall überzogenen Teilchen wie etwa silberüberzogenes Kupferpulver oder dergleichen zu verwenden. Es kann auch ein leitendes Polymer mit einem Aufbau, dem π -Elektronen zugeordnet wurden, verwendet werden. Es ist möglich, nur eine Art der Genannten zu verwenden, doch können auch zwei oder mehr Arten gemeinsam verwendet werden.

[0038] Die Elektroden können zusätzlich zu dem Bindemittel und dem leitenden Material je nach Notwendigkeit Beigabemittel wie ein Dispergiermittel, ein Plastifizierungsmittel, ein Alterungsschutzmittel, ein Färbemittel, oder dergleichen enthalten. Wenn beispielsweise ein Elastomer als Bindemittel verwendet wird, kann ein leitendes Auftragematerial angefertigt werden, indem einer Polymerlösung, wofür das Polymer des Elastomeranteils durch ein Lösemittel gelöst wurde, das leitende Material und, je nach Notwendigkeit, Beigabemittel beigegeben werden und verrührt und vermischt werden. Eine Elektrode kann durch direktes Auftragen des angefertigten leitenden Auftragematerials auf eine Fläche der dielektrischen Schicht gebildet werden. Oder es ist möglich, die Elektrode durch Auftragen des leitenden Auftragematerials auf einen Trennfilm zu bilden, und die gebildete Elektrode zu einer Fläche der dielektrischen Schicht zu übertragen.

[0039] Wenn der Wandler der vorliegenden Erfindung als mehrschichtiger Aufbau, bei dem mehrere dielektrische Schichten und Elektroden abwechselnd geschichtet sind, ausgeführt wird, kann eine noch größere Kraft erzeugt werden. Bei dem Wandler der vorliegenden Erfindung kann an der äußersten Schicht auch eine Schutzschicht angeordnet werden. Durch das Anordnen der Schutzschicht kann die Isolierfähigkeit sichergestellt werden und der Wandler vor mechanischen Beanspruchungen von außen geschützt werden. Es ist ratsam, dass die Schutzschicht weich ist und über Elastizität verfügt. Es ist günstig, wenn die Schutzschicht so gebildet wird, dass sie zum Beispiel Urethankautschuk, Silikonkautschuk, NBR, H-NBR, Ethylen-Propylen-Copolymer-Kautschuk, EPDM, Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Acrylkautschuk, oder dergleichen enthält. Außerdem kann die dielektrische Schicht bei dem Wandler der vorliegenden Erfindung auch durch Aufeinanderlagern von gleichartigen oder verschiedenartigen Schichten aufgebaut werden. Außerdem kann auch eine Ionen-Fixierungsschicht, die über die Funktion zur Verstärkung der elektrischen Ladung verfügt, oder dergleichen auf die dielektrische Schicht geschichtet werden.

[0040] Nachstehend wird eine Ausführungsweise für den Wandler der vorliegenden Erfindung erklärt. **Fig. 1** zeigt eine geschnittene schematische Ansicht eines Aktuators. Wie in **Fig. 1** gezeigt, umfasst der Aktuator 1 eine dielektrische Schicht 10, ein Paar von Elektroden 11a, 11b, und Verdrahtungen 12a, 12b. Die dielektrische Schicht 10 besteht aus einem vernetzten Körper eines statistischen Copolymers aus Butylacrylat (Monomer A), Cyanoethylacrylat (Monomer B) und Acrylsäure (Monomer C). Die Aufbauformel des statistischen Copolymers ist durch die folgende Formel (1) gezeigt.

Formel 1



[0041] Das Monomer B weist als polare Gruppe eine Cyanogruppe (-CN) auf. Das Monomer C weist als funktionelle Gruppe eine Carboxylgruppe (-COOH) auf. Wie in der Formel (1) gezeigt, ist in der aus dem Monomer B bestehenden Aufbaueinheit in dem Copolymer das selbst gebundene Kohlenstoffatom der polaren Gruppe (-CN) als erstes Atom über vier geradkettig verbundene Atome (C-C-O-C) mit der Polymerhauptkette gekoppelt. Die relative Dielektrizitätskonstante des statistischen Copolymers beträgt 15, und der Elastizitätsmodul beträgt 0,8 MPa. Der vernetzte Körper des statistischen Copolymers ist in dem dielektrischen Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, enthalten. Der Aktuator 1 ist in dem Wandler der vorliegenden Erfindung enthalten.

[0042] Die Elektrode 11a ist so angeordnet, dass sie ungefähr die gesamte obere Fläche der dielektrischen Schicht 10 bedeckt. Ebenso ist die Elektrode 11b so angeordnet, dass sie ungefähr die gesamte untere Fläche der dielektrischen Schicht 10 bedeckt. Die Elektroden 11a, 11b enthalten jeweils Acrylkautschuk und Ruß. Die Elektroden 11a, 12b sind jeweils über eine Verdrahtung 12a, 12b an die Stromquelle 13 angeschlossen.

[0043] Wenn zwischen dem Paar von Elektroden 11a, 11b eine Spannung angelegt wird, wird die Dicke der dielektrischen Schicht 10 geringer und dehnt sie sich in diesem Ausmaß in Bezug auf die Flächen der Elektroden 11a, 11b in der Parallelrichtung aus. Dadurch wird eine Antriebskraft in der senkrechten Richtung und in der Links-Rechts-Richtung in der Figur ausgegeben.

[0044] In der aus dem Monomer B bestehenden Aufbaueinheit des Copolymers, das die dielektrische Schicht 10 bildet, sind zwischen der polaren Gruppe und der Polymerhauptkette vier geradkettig verbundene Atome vorhanden. Das heißt, die polare Gruppe und die Polymerhauptkette sind durch einen bestimmten Abstand getrennt. Daher interferiert die polare Gruppe kaum mit der Polymerkette und wird die Bewegung der polaren Gruppe kaum durch die Polymerkette beschränkt. Da die Monomere A, B und C statistisch copolymerisiert sind, folgen Aufbaueinheiten aus dem Monomer B, das die polare Gruppe aufweist, im Vergleich zu einer Copolymerisation kaum aufeinander. Dadurch wird eine Interferenz der polaren Gruppen untereinander unterdrückt und werden die polaren Gruppen leicht beweglich. Folglich wird die Weichheit des Copolymers hoch. Da die Besonderheit der polaren Gruppen, dass die Polarität hoch ist, in vollem Umfang hervorgebracht wird, wird die relative Dielektrizitätskonstante des Copolymers hoch. Folglich ist die dielektrische Schicht 10 weich und die relative Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Schicht 10 hoch. Dadurch können durch den Aktuator 1 eine große Kraft und ein großes Verschiebungsausmaß erhalten werden. Wenn der Aufbau des Aktuators 1 als Sensor verwendet wird, kann ein Sensor mit einer hohen Empfindlichkeit ausgeführt werden.

Ausführungsformen

[0045] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung durch Ausführungsformen konkret erklärt.

Herstellung des Copolymers

(1) Copolymer 1

[0046] Zunächst wurden 37,2 g (0,29 Mol) Butylacrylat als Monomer A, 86,3 g (0,69 Mol) Cyanoethylacrylat als Monomer B, und 1,4 g (0,02 Mol) Acrylsäure als Monomer C in einen Kolben mit drei Öffnungen gegeben und in 200 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Dann wurde 30 Minuten lang Stickstoff hindurchgeperlt. Danach wurden in Bezug auf die gesamte Monomermasse 0,1 Masse-% Azobisisobutyronitril als Radikalstarter beigegeben und erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre bei 65 °C 14 Stunden lang eine Erhitzung und ein Rückfluss. Nach dem Ende der Reaktion erfolgten unter Verwendung von Methanol eine Wiederausfällung und eine Reinigung und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das Copolymer 1 erhalten wurde. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer Kernspinresonanz(NMR)-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 1 ein statistisches Copolymer mit dem in der obigen Formel (1) gezeigten Aufbau ist (Gleiches gilt in der Folge auch für die Copolymere 2 und 3). Der Umstand, dass in der aus dem Monomer C bestehenden Aufbaueinheit eine Carboxylgruppe vorhanden ist, wurde durch eine Neutralisationstiteration unter Verwendung einer 0,1-N-Kaliumhydroxidlösung in Methanol mit einer Phenolphthaleinlösung als Indikator bestätigt (Gleiches gilt in der Folge auch für die Copolymere 2 bis 12, und 18 bis 21).

(2) Copolymer 2

[0047] Das Copolymer 2 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des Butylacrylats zu 25,6 g (0,20 Mol) und der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 97,6 g (0,78 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt.

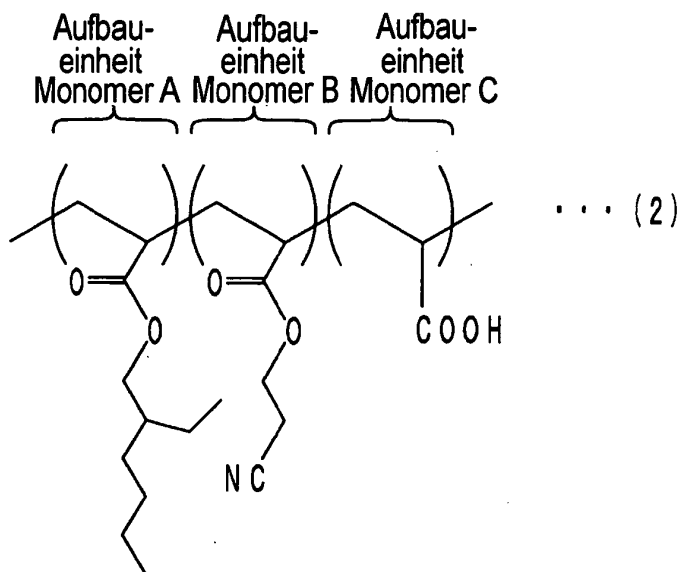
(3) Copolymer 3

[0048] Das Copolymer 3 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des Butylacrylats zu 12,8 g (0,10 Mol) und der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 110,1 g (0,88 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt.

(4) Copolymer 4

[0049] Das Copolymer 4 wurde mit Ausnahme einer Änderung des Monomers A zu 2-Ethylhexylacrylat auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt. Die Beigabemenge des 2-Ethylhexylacrylats betrug 53,4 g (0,29 Mol). Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 4 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (2) gezeigten Aufbau ist (Gleiches gilt in der Folge auch für die Copolymere 5 und 6).

Formel 2



(5) Copolymer 5

[0050] Das Copolymer 5 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des 2-Ethylhexylacrylats zu 36,9 g (0,20 Mol) und der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 97,6 g (0,78 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt.

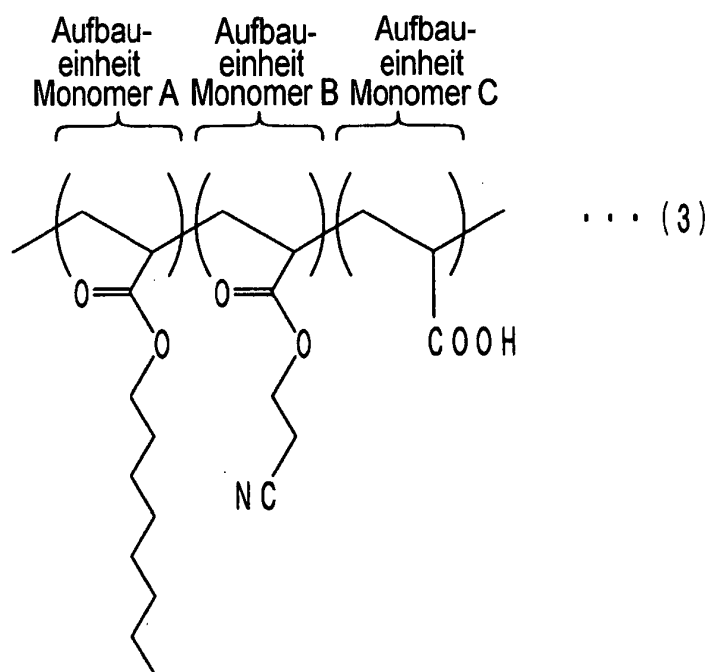
(6) Copolymer 6

[0051] Das Copolymer 6 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des 2-Ethylhexylacrylats zu 18,4 g (0,10 Mol) und der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 110,1 g (0,88 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt.

(7) Copolymer 7

[0052] Das Copolymer 7 wurde mit Ausnahme einer Änderung des Monomers A zu Octylacrylat auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt. Die Beigabemenge des Octylacrylats betrug 53,4 g (0,29 Mol). Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 7 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (3) gezeigten Aufbau ist (Gleiches gilt in der Folge auch für das Copolymer 8).

Formel 3



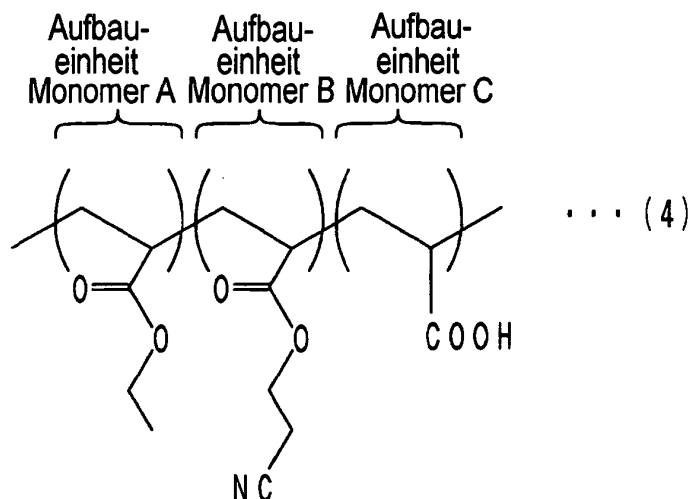
(8) Copolymer 8

[0053] Das Copolymer 8 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des Octylacrylats zu 36,9 g (0,20 Mol) und der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 97,6 g (0,78 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 7 hergestellt.

(9) Copolymer 9

[0054] Das Copolymer 9 wurde mit Ausnahme einer Änderung des Monomers A zu Ethylenacrylat auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt. Die Beigabemenge des Ethylenacrylats betrug 29,0 g (0,29 Mol). Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 9 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (4) gezeigten Aufbau ist.

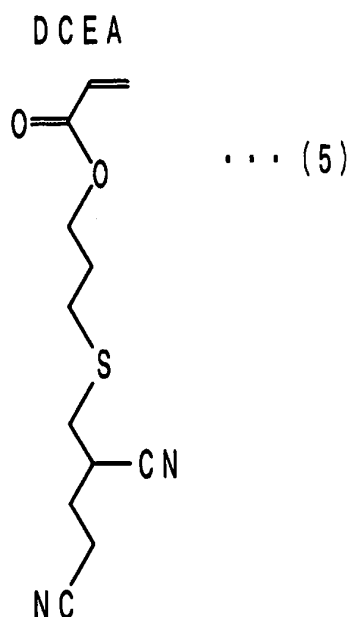
Formel 4



(10) Copolymer 10

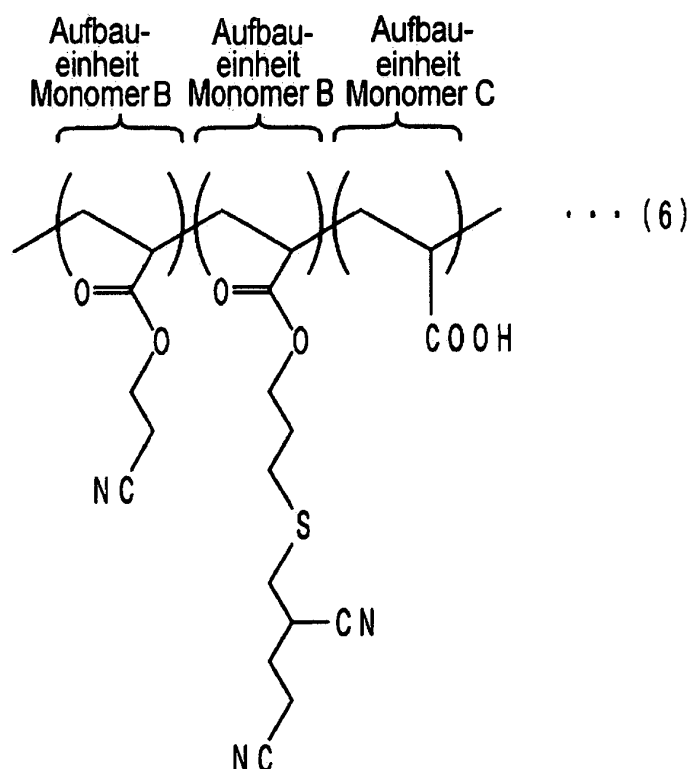
[0055] Zunächst wurde DCEA als Monomer B hergestellt. 10,6 g (0,10 Mol) 2-Methylenglutarnitril, 9,2 g (0,10 Mol) 3-Mercapto-1-propanol, und 0,62 ml Diisopropylamin wurden in einen auberginenförmigen Kolben gegeben und nach einem Lösen in 100 ml Methanol 6 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen und wurden dann 100 ml Toluol, 7,2 g (0,10 Mol) Acrylsäure, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 0,01 g Hydrochinon beigegeben und erfolgten 6 Stunden lang eine Erhitzung und ein Rückfluss. Nach dem Ende der Reaktion wurde die organische Phase durch eine Scheidetätigkeit unter Verwendung von demineralisiertem Wasser gewonnen und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch DCEA mit dem durch die nachstehende Formel (5) gezeigten Aufbau erhalten wurde.

Formel 5



[0056] Anschließend wurden 97,6 g (0,78 Mol) Cyanoethylacrylat als Monomer B und 50,5 g (0,20 Mol) DCEA als Monomer B, und 1,4 g (0,02 Mol) Acrylsäure als Monomer C in einen Kolben mit drei Öffnungen gegeben und in 200 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Dann wurde 30 Minuten lang Stickstoff hindurchgeperlt. Danach wurden in Bezug auf die gesamte Monomermasse 0,1 Masse-% Azobisisobutyronitril als Radikalstarter beigegeben und erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre bei 65 °C 14 Stunden lang eine Erhitzung und ein Rückfluss. Nach dem Ende der Reaktion erfolgten unter Verwendung von Methanol eine Wiederausfällung und eine Reinigung und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das Copolymer 10 erhalten wurde. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 10 ein statistisches Copolymer mit dem in der nachstehenden Formel (6) gezeigten Aufbau ist.

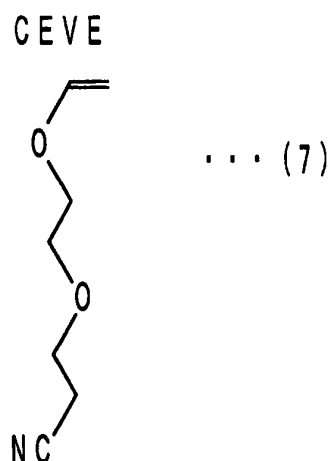
Formel 6



(11) Copolymer 11

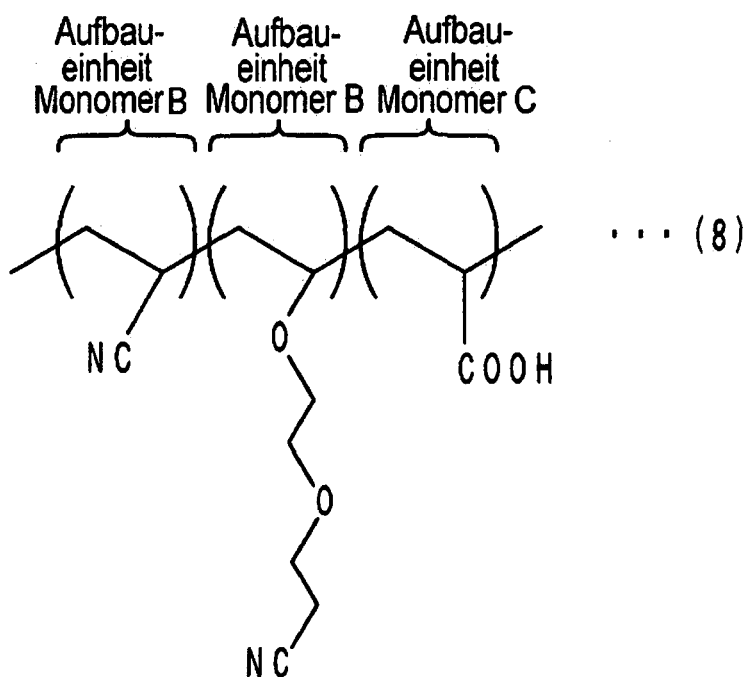
[0057] Zunächst wurde CEVE als Monomer B hergestellt. 8,8 g (0,10 Mol) Ethylenglykolmonovinylether und 5,3g (0,10 Mol) Acrylnitril wurden in einen auberginenförmigen Kolben gegeben und nach einem Lösen in 100 ml einer wässrigen 2-M-Natriumhydroxidlösung 6 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wurde die organische Phase durch eine Scheidetätigkeit unter Verwendung von Dichlormethan und demineralisiertem Wasser gewonnen und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch CEVE mit dem durch die nachstehende Formel (7) gezeigten Aufbau erhalten wurde.

Formel 7



[0058] Anschließend wurden 18,0 g (0,34 Mol) Acrylnitril als Monomer B, 90,4 g (0,64 Mol) CEVE als Monomer B, und 1,4 g (0,02 Mol) Acrylsäure als Monomer C in einen Kolben mit drei Öffnungen gegeben und in 200 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Dann wurde 30 Minuten lang Stickstoff hindurchgeperlt. Danach wurden in Bezug auf die gesamte Monomermasse 0,1 Masse-% Azobisisobutyronitril als Radikalstarter beigegeben und erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre bei 65 °C 14 Stunden lang eine Erhitzung und ein Rückfluss. Nach dem Ende der Reaktion erfolgten unter Verwendung von Methanol eine Wiederausfällung und eine Reinigung und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das Copolymer 11 erhalten wurde. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 11 ein statistisches Copolymer mit dem in der nachstehenden Formel (8) gezeigten Aufbau ist.

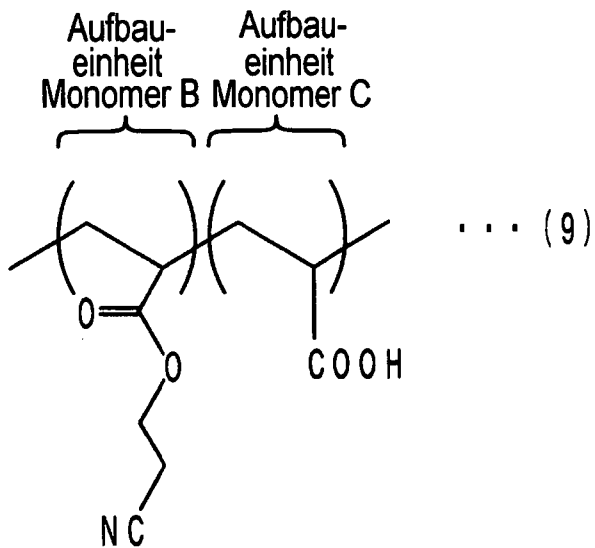
Formel 8



(12) Copolymer 12

[0059] Das Copolymer 12 wurde mit Ausnahme einer Nichtverwendung des Monomers A und einer Änderung der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 122,6 g (0,98 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 12 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (9) gezeigten Aufbau ist.

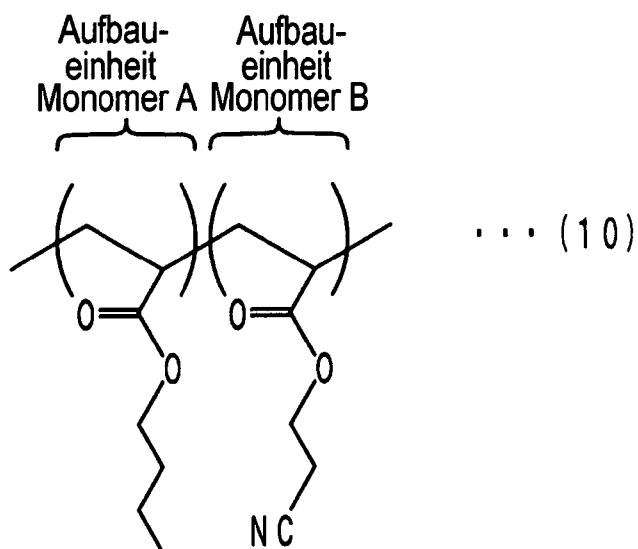
Formel 9



(13) Copolymer 13

[0060] Das Copolymer 13 wurde mit Ausnahme einer Nichtverwendung des Monomers C und einer Änderung der Beigabemenge des Butylacrylats zu 38,5 g (0,30 Mol) und der Beigabemenge des Cyanoethylacrylats zu 87,6 g (0,70 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 1 hergestellt. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 13 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (10) gezeigten Aufbau ist.

Formel 10



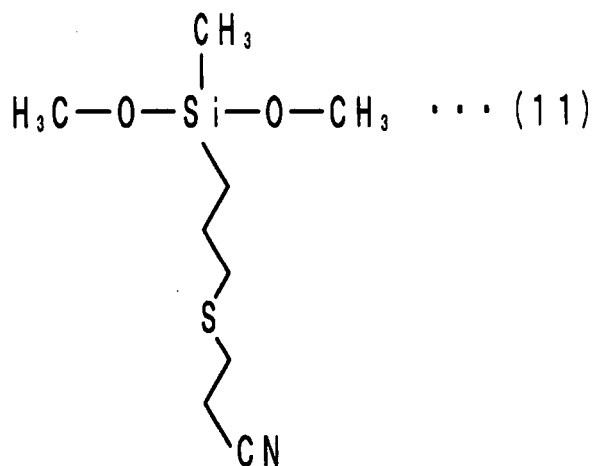
(14) Copolymer 14

[0061] Zunächst wurden cyangruppenmodifiziertes Silan 1 und cyangruppenmodifiziertes Silan 2 als Monomer B hergestellt.

Cyangruppenmodifiziertes Silan 1

[0062] 5,3 g (0,10 Mol) Acrylnitril, 19,8 g (0,11 Mol) Dimethoxy-3-mercaptopropylmethylsilan und 0,62 ml Diisopropylamin wurden in einen auberginenförmigen Kolben gegeben und nach einem Lösen in 100 ml Methanol 6 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das cyangruppenmodifizierte Silan 1 mit dem in der folgenden Formel (11) gezeigten Aufbau erhalten wurde.

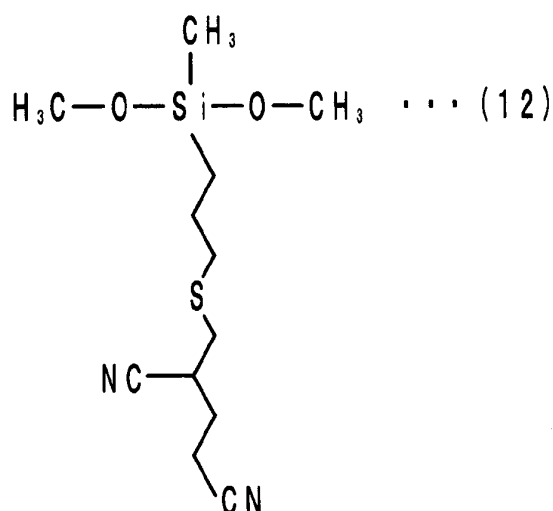
Formel 11



Cyangruppenmodifiziertes Silan 2

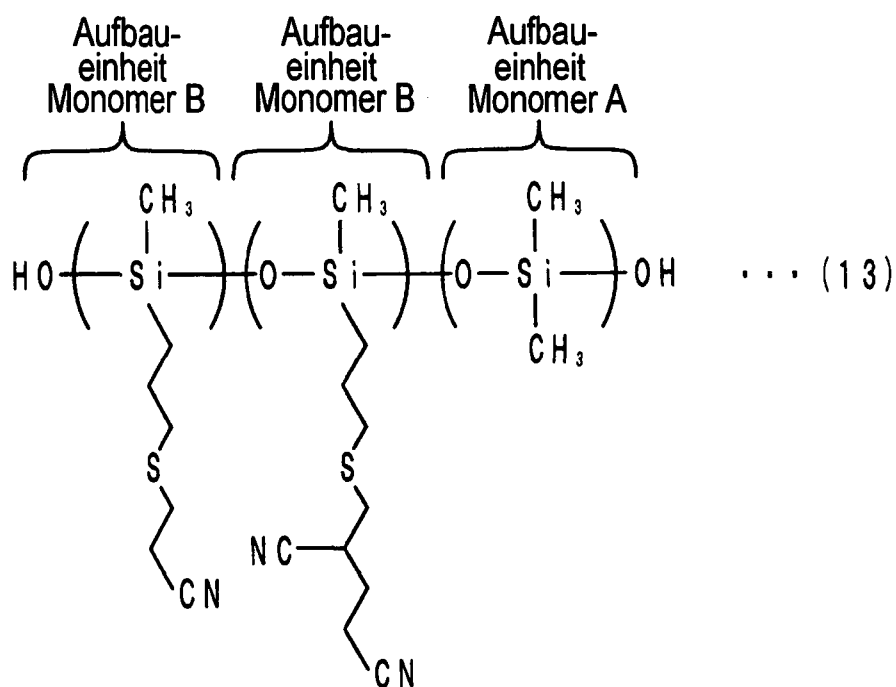
[0063] 10,6 g (0,10 Mol) 2-Methylenglutarnitril, 19,8 g (0,11 Mol) Dimethoxy-3-mercaptopropylmethylsilan und 0,62 ml Diisopropylamin wurden in einen auberginenförmigen Kolben gegeben und nach einem Lösen in 100 ml Methanol 6 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das cyangruppenmodifizierte Silan 2 mit dem in der folgenden Formel (12) gezeigten Aufbau erhalten wurde.

Formel 12



[0064] Als Nächstes wurde das Copolymer ohne Verwendung des Monomers C aus dem Monomer A und dem Monomer B hergestellt. Zunächst wurden 40,9 g (0,34 Mol) Diethoxydimethylsilan als Monomer A und 77,0 g (0,33 Mol) des cyanmodifizierten Silans 1 und 94,5 g (0,33 Mol) des cyanmodifizierten Silans 2 als Monomer B in einen auberginenförmigen Kolben gegeben und bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt. Anschließend wurden in Bezug auf die gesamte Monomermasse 10 Masse-% Dibutylzinndiacetat als Katalysator beigegeben und unter Atmosphärendruck bei 110 °C 6 Stunden lang erhitzt und gerührt. Nach dem Ende der Reaktion erfolgten unter Verwendung von Methanol eine Wiederausfällung und eine Reinigung und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das Copolymer 14 (silangruppenmodifizierter Silikonkautschuk) erhalten wurde. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 14 ein statistisches Copolymer mit dem in der obigen Formel (13) gezeigten Aufbau ist. Hier wurde Diethoxydimethylsilan als Monomer A gebraucht. Doch Diethoxydimethylsilan weist eine Silanolgruppe, bei der es sich um eine vernetzbare funktionelle Gruppe handelt, auf. Daher kann Diethoxydimethylsilan auch als Monomer C gebraucht werden (Gleiches gilt in der Folge für die Copolymere 15 bis 17).

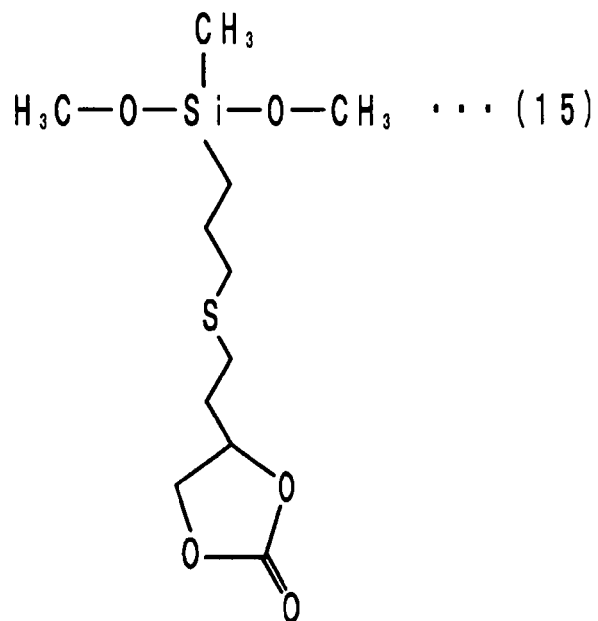
Formel 13



(15) Copolymer 15

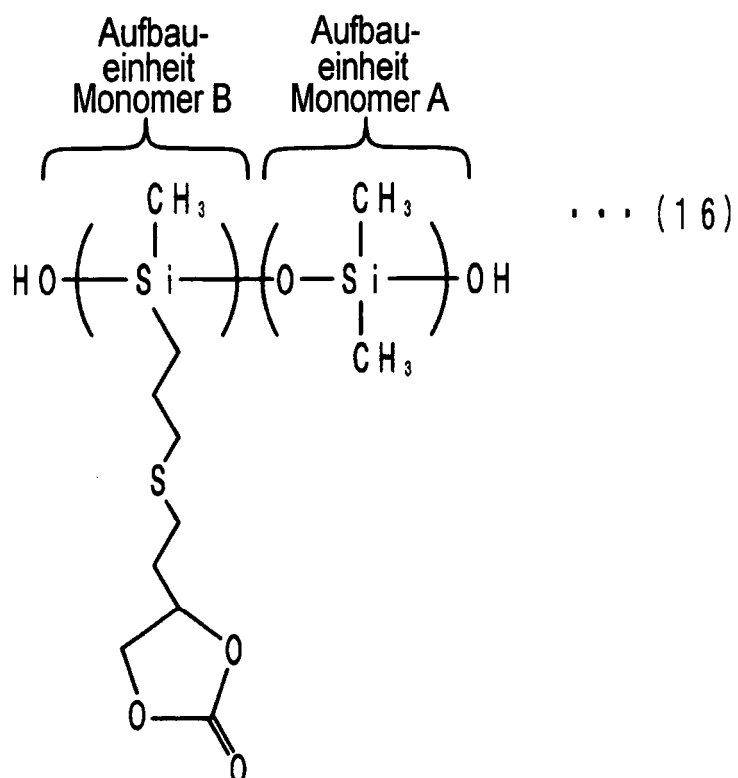
[0065] Das Copolymer 15 wurde mit Ausnahme einer Verwendung von 189,1 g (0,66 Mol) des cyangruppenmodifizierten Silans 2 als Monomer B auf die gleiche Weise wie das Copolymer 14 hergestellt. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 15 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (14) gezeigten Aufbau ist.

Formel 14



[0067] Als Nächstes wurde das Copolymer 16 mit Ausnahme nur einer Verwendung von 194,3 g (0,66 Mol) des carbonatgruppenmodifizierten Silans als Monomer B auf die gleiche Weise wie das Copolymer 14 hergestellt. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 16 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (16) gezeigten Aufbau ist.

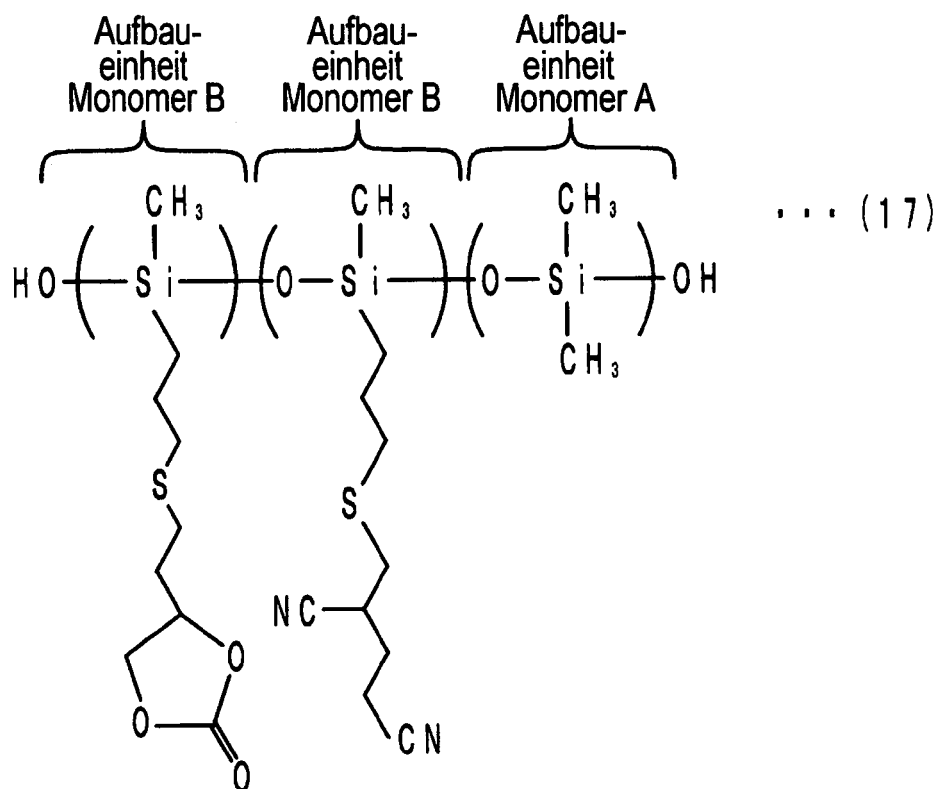
Formel 16



(17) Copolymer 17

[0068] Das Copolymer 17 wurde mit Ausnahme einer Verwendung von 94,5 g (0,33 Mol) des cyangruppenmodifizierten Silans 2 und 97,2 g (0,33 Mol) des carbonatgruppenmodifizierten Silans als Monomer B auf die gleiche Weise wie das Copolymer 14 hergestellt. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 17 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (17) gezeigten Aufbau ist.

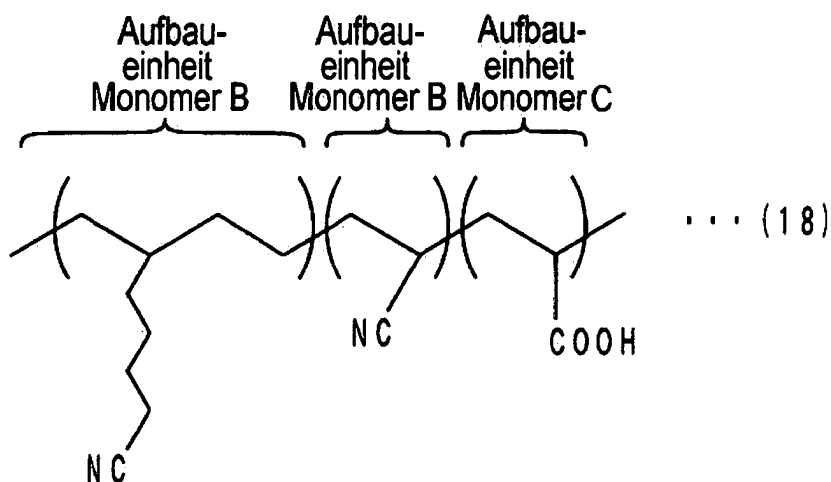
Formel 17



(18) Copolymer 18

[0069] Zunächst wurden nach einem Lösen von 1,25 g carboxylgruppenhaltigem NBR („XER-32“ von der JSR KK) in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) 18,4 ml einer 0,5-M-THF-Lösung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) und 0,95 g 5-Chlorvaleronitril beigegeben und 0,5 Stunden lang gerührt. Anschließend wurden in einem Wasserbad 1,90 g Kalium-2,6-di-tert-butylphenol beigegeben und 2 Stunden lang gerührt. Nach dem Ende der Reaktion erfolgten unter Verwendung von Methanol eine Wiederausfällung und eine Reinigung und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das Copolymer 18 (cyanogruppenmodifizierter NBR) erhalten wurde. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 18 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (18) gezeigten Aufbau ist.

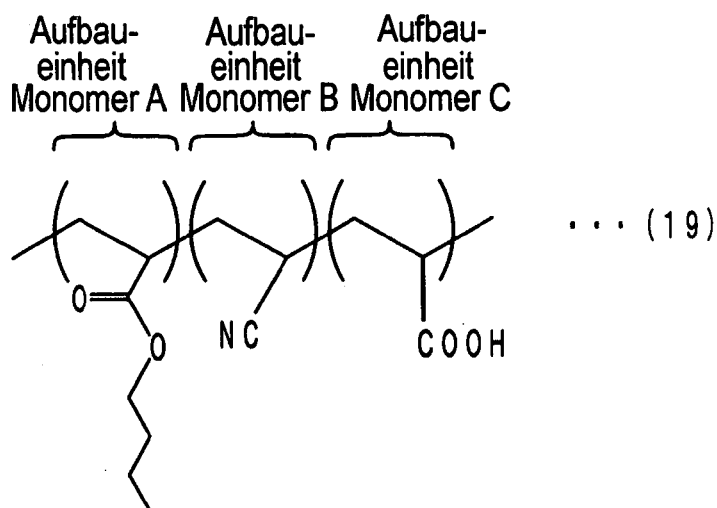
Formel 18



(19) Copolymer 19

[0070] Zunächst wurden 88,4 g (0,69 Mol) Butylacrylat als Monomer A, 15,4 g (0,29 Mol) Acrylnitril als Monomer mit einer polaren Gruppe, und 1,4 g (0,02 Mol) Acrylsäure als Monomer C in einen Kolben mit drei Öffnungen gegeben und 30 Minuten lang Stickstoff hindurchgeperlt. Dann wurden in Bezug auf die gesamte Monomermasse 0,1 Masse-% Azobisisobutyronitril als Radikalstarter beigegeben und erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre bei 65 °C 3 Stunden lang eine Erhitzung und ein Rückfluss. Nach dem Ende der Reaktion erfolgten unter Verwendung von Methanol eine Wiederausfällung und eine Reinigung und wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch das Copolymer 19 erhalten wurde. Durch eine Analyse des erhaltenen Copolymers mit einer NMR-Vorrichtung wurde bestätigt, dass das Copolymer 19 ein statistisches Copolymer mit dem in der folgenden Formel (19) gezeigten Aufbau ist (Gleiches gilt in der Folge auch für die Copolymere 20 und 21).

Formel 19



(20) Copolymer 20

[0071] Das Copolymer 20 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des Butylacrylats zu 69,2 g (0,54 Mol) und der Beigabemenge des Acrylnitrils zu 23,3 g (0,44 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 19 hergestellt.

(21) Copolymer 21

[0072] Das Copolymer 21 wurde mit Ausnahme einer Änderung der Beigabemenge des Butylacrylats zu 62,8 g (0,49 Mol) und der Beigabemenge des Acrylnitrils zu 26,0 g (0,49 Mol) auf die gleiche Weise wie das Copolymer 19 hergestellt.

Messung der stofflichen Eigenschaften der Copolymere

[0073] Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht der hergestellten Copolymere wurde unter Verwendung einer GPC-Vorrichtung gemessen, und der Glasübergangspunkt wurde unter Verwendung der DSK gemessen. Außerdem wurden für die Messung der relativen Dielektrizitätskonstanten, des Volumenwiderstands und des Elastizitätsmoduls der Copolymere wie folgt hergestellte Proben für die Messung verwendet. Zunächst wurden die Copolymere in Acetylaceton gelöst und Polymerlösungen mit einer Feststoffanteilkonzentration von 20 Masse-% hergestellt. Dann wurden die hergestellten Polymerlösungen auf Substrate aufgetragen und getrocknet und danach bei 150 °C 60 Minuten lang erhitzt, wodurch dünnfilmförmige Proben für die Messung erhalten wurden.

Die relative Dielektrizitätskonstante

[0074] Die relative Dielektrizitätskonstante wurde wie oben beschrieben unter Verwendung einer Vorrichtung von Solartron bei einer Frequenz von 100 Hz gemessen.

Der Volumenwiderstand

[0075] Der Volumenwiderstand wurde gemäß dem in JIS K6271:2008 bestimmten Parallelklemmenverfahren gemessen. Die Messung wurde unter Anlegung einer Gleichstromspannung von 100 V vorgenommen.

Der Elastizitätsmodul

[0076] Der Elastizitätsmodul wurde gemäß dem in JIS K6254:2010 bestimmten Verfahren zur Messung des statischen Schermoduls gemessen. Für die Messung wurde ein streifenförmiges Versuchsstück mit der Form 1 verwendet, wobei die Zuggeschwindigkeit beim Zugversuch 100 mm/min und die Zugdehnung 25 % betrug.

[0077] In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die Zusammensetzung und die stofflichen Eigenschaften der Copolymere zusammengefasst. Die Copolymere 1 bis 18 sind in dem Copolymer, das das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, bildet, enthalten. Zum Vergleich sind auch die stofflichen Eigenschaften von handelsüblichem Acrylkautschuk („Nipol“ eingetragenes Warenzeichen) AR53L von der Zeon Corporation), Silikonkautschuk („KE-1935“ von der Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) und carboxylgruppenhaltigem NBR („XER-32“ von der JSR KK) gezeigt.

Tabelle 1

Copoly- merzu- sam- men- set- zung (mol%)	Acrylkaut- schukbasis	Mono- mer A	Mono- mer B	Mono- mer C	Silikonkaut- schukbasis	Nitrilkaut- schukbasis	A + B + C										B + C			A + B	
							Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7	Ausf. 8	Ausf. 9	Ausf. 10	Ausf. 11	Ausf. 12	Ausf. 13		
							CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11	CP 12	CP 13		
		Ethylacrylat					-	-	-	--	--	--	--	--	29	--	--	--	--	-	-
		Butylacrylat					29	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
		2-Ethylhexylacrylat					-	-	-	29	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Octylacrylat					--	--	--	--	--	--	29	20	--	--	-	--	--	--	--
		Acrylnitril					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-
		Cyanoethylacrylat					69	78	88	69	78	88	69	78	69	78	-	98	70	-	-
		DCEA					-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	--	--	--	--	--
		CEVE					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64	-	-	-	-
		Acrylsäure					2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-
		Dimethoxydimethylsi- lan					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		cyanogruppenmodifi- ziertes Silan 1					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		cyanogruppenmodifi- ziertes Silan 2					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		carbonatgruppenmo- difiziertes Silan					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		cyanogruppenmodifizierter NBR					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	A + B + C										B + C		A + B
	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7	Ausf. 8	Ausf. 9	Ausf. 10	Ausf. 11	Ausf. 12	Ausf. 13
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11	CP 12	CP 13
stoffliche Eigenschaften der Copolymere													
gewichts durchschnittliches Molekulargewicht	$8,0 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	$1,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	$8,8 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	$1,5 \times 10^5$	$8,0 \times 10^4$
Glasübergangspunkt (°C)	-14	-8	-12	-18	-11	-2	-13	-3	-3	-8	-22	4	-14
Menge der polaren Gruppen (Gew.-%)	15	17	19	13	15	18	13	16	16	21	23	21	15
Carbonatgruppen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
gesamt	15	17	19	13	15	18	13	16	16	21	23	21	15
relative Dielektrizitätskonstante (Messfrequenz 100 Hz)	15	16	17	12	14	15	10	13	15	19	25	9	14
Volumenwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,3 \times 10^{11}$	$8,8 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^{11}$	$2,4 \times 10^{11}$	$5,8 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{11}$	$7,5 \times 10^{10}$	$6,3 \times 10^{11}$	$2,2 \times 10^{11}$
Elastizitätsmodul (MPa)	0,8	1,8	3,2	0,6	0,9	1,8	0,8	2,0	0,8	3,0	2,9	4,5	0,2

Tabelle 2

Copolymerzusammensetzung (mol%)	Acrylkautschukbasis	Monomer A	Acrylkautschukbasis	A + B				B + C	A + B + C			-	-	-	-
				Ausf. 14	Ausf. 15	Ausf. 16	Ausf. 17		vergl. 1	vergl. 2	vergl. 3				
				CP 14	CP 15	CP 16	CP 17	CP 18	CP 19	CP 20	CP 21	Acrylkautschukh.	Silikonkautschukh.	vergl. 5	vergl. 6
	Ethylacrylat	Monomer A		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	carboxylgruppenhaltiger Kautschukch. NBR
	Butylacrylat			-	-	-	-	-	69	54	49	-	-	-	-
	2-Ethylhexylacrylat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octylacrylat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acrylnitril	Monomer B		-	-	-	-	-	29	44	49	-	-	-	-
	Cyanoethylacrylat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DCEA			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CEVE			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acrylsäure	Monomer C		-	-	-	-	-	2	2	2	-	-	-	-
	Dimethoxydimethylsilan	Monomer A		34	34	34	34	-	-	-	-	-	-	-	-
	cyanogruppenmodifiziertes Silan 1	Monomer B		33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	cyanogruppenmodifiziertes Silan 2			33	66	-	33	-	-	-	-	-	-	-	-
	carbonatgruppenmodifiziertes Silan			-	-	66	33	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nitrilkautschukbasis	cyanogruppenmodifizierter NBR		-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-

	A + B				B + C	A + B + C			-	-	-
	Ausf. 14	Ausf. 15	Ausf. 16	Ausf. 17		vergl. 1	Vergl. 2	vergl. 3			
stoff Eigen- schaften der Copoly- mere	CP 14	CP 15	CP 16	CP 17	CP 18	CP 19	CP 20	CP 21	Acryl- kautsc- h.	Silikon- kautsc- h.	carbo- xyl grup- penhal- tiger Kauts- ch. NBR
	1,0 × 10 ⁵	6,8 × 10 ⁴	2,6 × 10 ⁴	1,2 × 10 ⁵	4,4 × 10 ⁵	4,1 × 10 ⁵	4,0 × 10 ⁵	4,2 × 10 ⁵	7,5 × 10 ⁵	-	4,4 × 10 ⁵
	-54	-46	-44	-48	-21	-30	-3	5	-26	-	-21
	16	19	-	9	20	10	16	19	1	-	14
	-	-	21	10	-	-	-	-	-	-	-
	16	19	21	19	20	10	16	19	1	--	14
	14	14	17	18	17	8	8	7	6	3	9
relative Dielektrizitätskonstante (Messfrequenz 100 Hz)											
Volumenwiderstand (Ω·cm)	1,1 × 10 ⁹	5,7 × 10 ⁹	3,2 × 10 ⁹	4,3 × 10 ¹⁰	1,0 × 10 ¹¹	2,3 × 10 ¹²	6,7 × 10 ¹²	1,0 × 10 ¹³	2,7 × 10 ¹¹	1,0 × 10 ¹⁴	5,0 × 10 ¹⁰
Elastizitätsmodul (MPa)	1,0	0,9	0,9	0,8	2,6	0,6	0,7	3,0	0,1	1,2	2,5

[0078] Wenn nun die Materialien mit den gleichen Basispolymeren wie bei den Ausführungsformen 1 bis 13 und den Vergleichsformen 1 bis 4, den Ausführungsformen 14 bis 17 und der Vergleichsform 5, und der Ausführungsform 18 und der Vergleichsform 6 miteinander verglichen werden, ist die relative Dielektrizitätskonstante der Ausführungsformen jeweils höher als jene der Vergleichsformen. Der Hauptunterschied zwischen den Ausführungsformen 1 bis 13 (Copolymere 1 bis 13) und den Vergleichsformen 1 bis 3 (Copolymere 19 bis 21) besteht in der Art des Monomers B. Bei den Vergleichsformen 1 bis 3 wurde als Monomer B Acrylnitril verwendet. In diesem Fall sind in den Aufbaueinheiten aus dem Monomer B der Copolymere 19 bis 21 die Cyanogruppen direkt mit dem Kohlenstoff der Polymerhauptkette gekoppelt. Das heißt, zwischen den Cyanogruppen und der Polymerhauptkette ist auch nicht ein Atom vorhanden. Daher lässt sich annehmen, dass die Cyanogruppen mit der Polymerkette interferieren und die Eigenschaften als polare Gruppen kaum hervorgebracht werden können.

[0079] Wenn nun die Copolymere 1 bis 3, 4 bis 6, 7 und 8 der Ausführungsformen betrachtet werden, wurde bestätigt, dass die relative Dielektrizitätskonstante und der Elastizitätsmodul bei gleicher Art des Monomers B mit der Erhöhung seiner Beigabemenge größer werden. Im Gegensatz dazu wurde bei den Copolymeren 19 bis 21 der Vergleichsformen bei einer Erhöhung der Beigabemenge des Monomers B und einer Zunahme des Gehalts an polaren Gruppen zwar der Elastizitätsmodul größer, doch wurde die relative Dielektrizitätskonstante nicht größer. Auch hier wird als Grund angenommen, dass die Cyanogruppen direkt mit dem Kohlenstoff der Polymerhauptkette gekoppelt sind und die Cyanogruppen daher mit der Polymerkette interferieren und die Eigenschaften als polare Gruppen kaum hervorgebracht werden können.

[0080] Die Copolymere 10 bis 17 der Ausführungsformen sind binäre Copolymere aus Monomeren B und C oder Monomeren A und B. Auch für diese Copolymere wurde so wie für die tertiären Copolymere aus Monomeren A, B und C eine Wirkung zur Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstanten beobachtet.

Aktuatoreigenschaften 1

[0081] Unter Verwendung der Copolymere 1, 2, 11, 14 und 19 wurden dielektrische Schichten hergestellt und diese dielektrischen Schichten umfassende Aktuatoren vom elektrostriktiven Typ angefertigt. Zunächst wurde das Copolymer in Acetylaceton gelöst und eine Polymerlösung mit einer Feststoffanteilkonzentration von 20 Masse-% hergestellt. Anschließend wurden 5 Masseteile einer Acetonlösung von Tetrakis(2-Ethylhexyloxy)titan (Konzentration: 20 Masse-%) als Vernetzungsmittel und 12,42 Masseteile Titanoxidteilchen als elektrisch isolierendes Füllmaterial in Bezug auf 100 Masseteile der Polymerlösung beigegeben, wodurch eine Mischlösung hergestellt wurde. Die hergestellte Mischlösung wurde auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet und danach bei 150 °C 60 Minuten lang erhitzt, wodurch eine dünnfilmförmige dielektrische Schicht mit einer Dicke von 10 µm hergestellt wurde. Davon gesondert wurden 100 Masseteilen einer Acrylkautschukpolymerlösung 10 Masseteile Ruß beigegeben, wodurch ein leitendes Auftragematerial hergestellt wurde. Das hergestellte leitende Auftragematerial wurde auf Substrate aufgetragen und getrocknet und danach bei 150 °C 60 Minuten lang erhitzt, wodurch dünnfilmförmige dielektrische Elektroden mit einer Dicke von 5 µm hergestellt wurden. Der Volumenwiderstand der Elektroden betrug 5 Ω·cm. Die hergestellten Elektroden wurden an die Vorder- und die Rückfläche in der Dickenrichtung der dielektrischen Schicht geklebt, wodurch ein Paar von Elektroden gebildet wurde. Auf diese Weise wurden vier Arten von Aktuatoren mit unterschiedlicher dielektrischer Schicht hergestellt. Die Copolymere 1, 2, 11 und 14 sind in dem Copolymer, das das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, bildet, enthalten. Die Aktuatoren der Ausführungsformen 1, 2, 11 und 14, die die aus den Copolymeren 1, 2, 11 und 14 hergestellten dielektrischen Schichten umfassen, sind in dem Wandler der vorliegenden Erfindung enthalten. Außerdem wurde aus dem oben genannten handelsüblichen Acrylkautschuk bzw. Silikonkautschuk jeweils eine dielektrische Schicht hergestellt und auf die gleiche Weise an der Vorder- und der Rückfläche in der Dickenrichtung der dielektrischen Schicht eine Elektrode gebildet und dadurch ein Aktuator hergestellt. Dann wurde für die einzelnen Aktuatoren eine Messung der dielektrischen Durchschlagfestigkeit, der erzeugten Kraft und des Verschiebungsausmaßes vorgenommen.

[0082] Zunächst werden die Messvorrichtung und das Verfahren zur Messung der dielektrischen Durchschlagfestigkeit erklärt. **Fig. 2** ist eine vorderseitige Frontansicht des an der Messvorrichtung angebrachten Aktuators. **Fig. 3** zeigt eine Schnittansicht entlang von III-III in **Fig. 2**.

[0083] Wie in **Fig. 2** und **Fig. 3** gezeigt, wird ein oberes Ende des Aktuators 5 durch eine obere Einspanneinrichtung 52 der Messvorrichtung gehalten. Das untere Ende des Aktuators 5 wird durch eine untere Einspanneinrichtung 53 gehalten. Der Aktuator 5 ist in einem vorab in der senkrechten Richtung gedehnten Zustand zwischen der oberen Einspanneinrichtung 52 und der unteren Einspanneinrichtung 53 angebracht (Deh-

nungsrate: 25 %) . Über der oberen Einspanneinrichtung ist eine Kraftmessdose (nicht dargestellt) angeordnet.

[0084] Der Aktuator 5 besteht aus einer dielektrischen Schicht 50 und einem Paar von Elektroden 51a, 51b. Die dielektrische Schicht 50 zeigt im natürlichen Zustand eine rechteckige Plattenform mit einer Länge von 50 mm und einer Breite von 25 mm. Die Elektroden 51a, 51b sind so angeordnet, dass sie einander mit der dielektrischen Schicht 50 dazwischen in der Vorwärts-RückwärtsRichtung gegenüberliegen. Die Elektroden 51a, 51b zeigen im natürlichen Zustand jeweils eine rechteckige Plattenform mit einer Länge von 40 mm, einer Breite von 25 mm und einer Dicke von etwa 10 µm. Die Elektroden 51a, 51b sind in der senkrechten Richtung in einem um 10 mm versetzten Zustand angeordnet. Das heißt, die Elektroden 51a, 51b überlappen einander über die dielektrische Schicht 50 in einem Bereich mit einer Länge von 30 mm und einer Breite von 25 mm. An das untere Ende der Elektrode 51a ist eine Verdrahtung (nicht dargestellt) angeschlossen. Ebenso ist an das obere Ende der Elektrode 51b eine Verdrahtung (nicht dargestellt) angeschlossen. Die Elektroden 51a, 51b sind über die jeweilige Verdrahtung an eine Stromquelle (nicht dargestellt) angeschlossen.

[0085] Die Messung der dielektrischen Durchschlagfestigkeit wurde unter stufenweiser Erhöhung der zwischen den Elektroden 51a, 51b angelegten Spannung bis zum Bruch der dielektrischen Schicht 50 vorgenommen. Dann wurde ein Wert, für den der Spannungswert unmittelbar vor dem Bruch der dielektrischen Schicht 50 durch die Dicke der dielektrischen Schicht 50 geteilt wurde, als dielektrische Durchschlagfestigkeit angesetzt.

[0086] Als Nächstes werden die Messvorrichtung und das Verfahren zur Messung der erzeugten Kraft erklärt. Die Messung der erzeugten Kraft wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung wie bei der Messung der dielektrischen Durchschlagfestigkeit vorgenommen (siehe **Fig. 2** und **Fig. 3**). Wenn zwischen den Elektroden 51a, 51b eine Spannung angelegt wird, entsteht zwischen den Elektroden 51a, 51b eine elektrostatische Anziehung und zieht sich die dielektrische Schicht 50 zusammen. Dadurch wird die Dicke der dielektrischen Schicht 50 dünner und dehnt sie sich in der Dehnungsrichtung (der senkrechten Richtung) aus. Durch die Ausdehnung der dielektrischen Schicht 50 nimmt die Dehnungskraft in der senkrechten Richtung ab. Die bei Anlegung einer Spannung abnehmende Dehnungskraft wurde durch die Kraftmessdose gemessen und als erzeugte Kraft angesetzt. Die Messung der erzeugten Kraft wurde unter Einrichtung der elektrischen Feldstärke auf 30 V/µm vorgenommen. Als Nächstes werden die Messvorrichtung und das Verfahren zur Messung des Verschiebungsausmaßes erklärt. **Fig. 4** zeigt eine Draufsicht auf einen Aktuator. **Fig. 5** zeigt eine Schnittansicht entlang von V-V in **Fig. 4**. Wie in **Fig. 4** und **Fig. 5** gezeigt, besteht der Aktuator 6 aus einer dielektrischen Schicht 60 und einem Paar von Elektroden 61a, 61b. Die dielektrische Schicht 60 zeigt eine runde Dünnschichtform mit einem Durchmesser von 70 mm. Die dielektrische Schicht 60 ist in einem längs und quer zweiachsig um 25 % gedehnten Zustand angeordnet. Das Paar von Elektroden 61a, 61b ist so angeordnet, dass es einander mit der dielektrischen Schicht 60 dazwischen in der Dickenrichtung gegenüberliegt. Die Elektroden 61a, 61b zeigen eine runde Dünnschichtform mit einem Durchmesser von etwa 27 mm und sind jeweils ungefähr konzentrisch mit der dielektrischen Schicht 60 angeordnet. An dem äußeren Umfangsrand der Elektrode 61a ist ein in der radialen Richtung vorspringender Klemmenabschnitt 610a gebildet. Der Klemmenabschnitt 610a zeigt eine rechteckige Plattenform. Ebenso ist an dem äußeren Umfangsrand der Elektrode 61b ein in der radialen Richtung vorspringender Klemmenabschnitt 610b gebildet. Der Klemmenabschnitt 610b zeigt eine rechteckige Plattenform. Der Klemmenabschnitt 610b ist in Bezug auf den Klemmenabschnitt 610a an einer, um 180° gegenüberliegenden Position angeordnet. Die Klemmenabschnitte 610a, 610b sind jeweils über einen Leitungsdraht an eine Stromquelle 62 angeschlossen.

[0087] Wenn zwischen den Elektroden 61a, 61b eine Spannung angelegt wird, entsteht zwischen den Elektroden 61a, 61b eine elektrostatische Anziehung und zieht sich die dielektrische Schicht 60 zusammen. Dadurch wird die Dicke der dielektrischen Schicht 60 dünner und dehnt sie sich in der radialen Richtung aus. Dabei dehnen sich auch die Elektroden 61a, 61b einstückig mit der dielektrischen Schicht 60 in der radialen Richtung aus. An der Elektrode 61a wurde vorab eine Markierung 630 angebracht. Die Verschiebung der Markierung 630 wurde durch einen Verschiebungsmesser 63 gemessen und als Verschiebungsausmaß des Aktuators 6 angesetzt. Die Messung des Verschiebungsausmaßes wurde unter Einrichtung der elektrischen Feldstärke auf 30 V/µm vorgenommen. Dann wurde aus dem gemessenen Verschiebungsausmaß durch die folgende Formel (ii) eine Verschiebungsrate berechnet.

$$\text{Verschiebungsrate}(\%) = (\text{Verschiebungsausmaß} / \text{Radius der Elektrode}) \quad (\text{ii})$$

$$\times 100$$

[0088] Die Messergebnisse für die erzeugte Kraft, die Verschiebungsrate und die dielektrische Durchschlagfestigkeit der einzelnen Aktuatoren sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 3

			A + B + C										B + C			A + B	
			Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7	Ausf. 8	Ausf. 9	Ausf. 10	Ausf. 11	Ausf. 12	Ausf. 13		
Copolymerzusammensetzung (molt)	Acrylkautschukbasis	Monomer A	Ethylacrylat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Butylacrylat	29	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	
			2-Ethylhexylacrylat	-	-	-	29	20	10	-	-	-	-	-	-	-	
			Octylacrylat	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	
	Monomer B	Acrylnitril		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Cyanoethylacrylat	69	78	88	69	78	88	78	69	78	-	98	70		
			DCEA	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	
			CEVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64	-	-	-	
	Monomer C	Acrylsäure		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-	
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silikonkautschukbasis	Monomer A	Dimethoxydimethylsilan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		cyanogruppenmodifiziertes Silan 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		cyanogruppenmodifiziertes Silan 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		carbonatgruppenmodifiziertes Silan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Nitrilkautschukbasis		cyanogruppenmodifizierter NBR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

	A + B + C													B + C			A + B
	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7	Ausf. 8	Ausf. 9	Ausf. 10	Ausf. 11	Ausf. 12	Ausf. 13				
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11	CP 12	CP 13				
Aktuator-eigenschaften 1 (Einzel-schicht)	erzeugte Kraft (MPa)	0,11	0,12	-	-	-	-	-	-	-	0,36	-	-				
	Verschiebungsrate (%)	2,41	1,67	--	--	--	--	--	--	--	2,33	--	--				
	dielektrische Durchschlagfestigkeit (V/pm)	50	40	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-				
Aktuator-eigenschaften 2 (Schicht-körper)	erzeugte Kraft (MPa)	0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	0,74	-	-				
	Verschiebungsrate (%)	4,94	-	-	-	-	-	-	-	-	6,76	-	-				
	dielektrische Durchschlagfestigkeit (v/μm)	70	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-				
Sensor-eigenschaften	anfängliche Kapazität (nF)	0,83	0,87	0,89	0,68	0,72	0,80	0,61	0,70	1,00	1,31	0,50	0,74				
	Kapazität bei 100 % Dehnung (nF)	1,90	1,74	1,78	1,50	1,45	1,61	1,39	1,40	2,21	2,88	1,00	1,48				
	Veränderungsmaß der Kapazität (nF)	1,07	0,87	0,89	0,82	0,73	0,81	0,78	0,70	1,11	1,21	1,57	0,50	0,74			

Tabelle 4

Copoly- merzu- sammen- setzung (mol%)	Acrylkaut- schukbasis	Mono- mer A	A + B				B + C	A + B + C			-	-	-
			Ausf. 14	Ausf. 15	Ausf. 16	Ausf. 17	Ausf. 18	Vergl. 1	vergl. 2	vergl. 3	vergl. 4	vergl. 5	vergl. 6
			CP 14	CP 15	CP 16	CP 17	CP 18	CP 19	CP 20	CP 21	Acryl- kautsc- h.	Siikon- kautsc- h.	carbo- xyl grup- penhal- tiger Kauts- ch. NBR
	Ethylacrylat	Mono- mer A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	69	54	49	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acrylnitril	Mono- mer B	-	-	-	-	-	29	44	49	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acrylsäure	Mono- mer C	-	-	-	-	-	2	2	2	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimethoxydimethylsi- lan	Mono- mer A	34	34	34	34	-	-	-	-	-	-	-	
		33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		33	66	-	33	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	66	33	-	-	-	-	-	-	-	
carbonatgruppen modifiziertes Silan	Nitrilkaut- schukbasis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	

	A + B				B + C	A + B + C			-	-	-
	Ausf. 14	Ausf. 15	Ausf. 16	Ausf. 17	Ausf. 18	Vergl. 1	vergl. 2	vergl. 3	vergl. 4	vergl. 5	Vergl. 6
	CP 14	CP 15	CP 16	CP 17	CP 18	CP 19	CP 20	CP 21	Acryl- kautsch- h.	Silikon- kautsch- h.	carbo- xyl- grup- penhal- tiger Kautsch- ch. NBR
Aktuator-eigen-schaften 1 (Einzel-schicht)	erzeugte Kraft (MPa)	-	-	-	-	0,06	-	-	0,01	0,01	-
	Verschiebungsrate (%)	2,02	-	-	-	0,99	-	-	0,08	0,13	-
	dielektrische Durchschlagfestigkeit (V/µm)	35	-	-	-	-	50	-	40	140	-
Aktuator-eigen-schaften 2 (Schicht-körper)	erzeugte Kraft (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Verschiebungsrate (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	dielektrische Durchschlagfestigkeit (v/µm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sensor-eigen-schaften	anfängliche Kapazität (nF)	0,77	0,77	0,90	0,94	0,92	0,42	0,39	0,28	0,15	0,49
	Kapazität bei 100 % Dehnung (nF)	1,54	1,68	1,99	2,06	2,03	0,84	0,78	0,55	0,30	0,98
	Veränderungsausmaß der Kapazität (nF)	0,77	0,91	1,09	1,12	1,11	0,63	0,42	0,39	0,27	0,15

[0089] Wie oben beschrieben wurde, unterscheidet sich bei den Copolymeren 1, 2 und dem Copolymer 19 die Art des Monomers B, und ist die relative Dielektrizitätskonstante bei den Copolymeren 1, 2 größer. Als Folge wurden wie in Tabelle 3 und Tabelle 4 gezeigt bei den Aktuatoren von Ausführungsform 1 und 2, die aus den Copolymeren 1 und 2 hergestellte dielektrische Schichten umfassen, die erzeugte Kraft und die Verschiebungsrate größer als bei dem Aktuator der Vergleichsform 1, der eine aus dem Copolymer 19 hergestellte dielektrische Schicht umfasst. Außerdem wurde bei den Aktuatoren der Ausführungsformen 1, 2, 11 und 14 die erzeugte Kraft und die Verschiebungsrate verglichen mit den Vergleichsformen 4 und 5, die eine aus Acrylkautschuk oder Silikonkautschuk hergestellte dielektrische Schicht umfassen, größer.

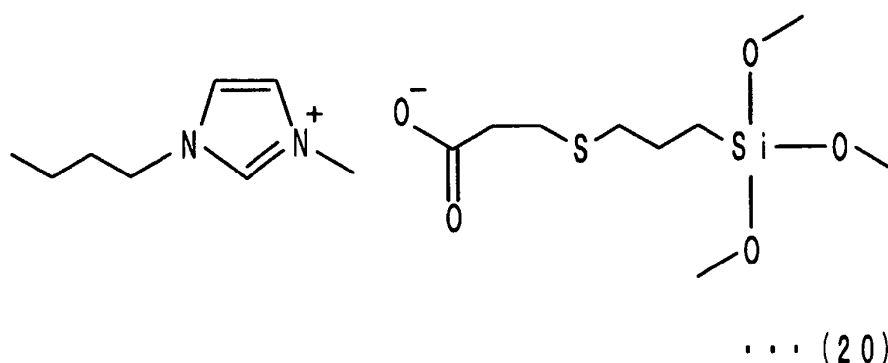
Aktuatoreigenschaften 2

[0090] Unter Verwendung der Copolymere 1 und 11 wurden dielektrische Schichten hergestellt, und diese dielektrischen Schichten umfassende Aktuatoren vom elektrostriktiven Typ hergestellt. Der Aufbau der hergestellten Aktuatoren war mit Ausnahme des Umstands, dass eine Ionen-Fixierungsschicht auf die Vorder- und die Rückfläche in der Dickenrichtung der dielektrischen Schicht geschichtet wurde, jenem bei den „Aktuatoreigenschaften 1“ gleich. Das heißt, bei den hergestellten Aktuatoren sind die Elektroden an der Vorder- und der Rückfläche eines Schichtkörpers aus einer Kationen-Fixierungsschicht, einer dielektrischen Schicht und einer Anionen-Fixierungsschicht angeordnet. Die Verfahren zur Herstellung der dielektrischen Schicht und der Elektroden waren jenen bei den „Aktuatoreigenschaften 1“ gleich. Nachstehend werden die Anionen-Fixierungsschicht und die Kationen-Fixierungsschicht (Ionen-Fixierungsschichten) erklärt.

Die Anionen-Fixierungsschicht

[0091] Zunächst wurde eine reaktive Ionenflüssigkeit hergestellt. In 5,0 g einer Lösung 1-Butyl-3-Methylimidazoliumhydrogencarbonat (Lösemittel: Mischlösung von Methanol/Wasser = 3 : 2; Konzentration 50 Masse-%; 0,0125 Mol) wurde auf einem Eisbad ein Acrylsäuremonomer in der gleichen Molmenge (0,0125 Mol) eingetropft. Dabei wurde überprüft, dass Luftblasen entweichen. Nach 30 Minuten erfolgte eine Rückkehr zur Raumtemperatur und wurde 6 Stunden lang gerührt. Nach einer Beseitigung des Lösemittels bei einem verringerten Druck wurde Methanol (extrem entwässert) (von der Wako Pure Chemicals Co., Ltd.) beigegeben und das Lösemittel erneut bei einem verringerten Druck beseitigt. Auf diese Weise wurde ein Ionenflüssigkeitsmonomer erhalten. 2,10 g (10,0 mMol) des erhaltenen Ionenflüssigkeitsmonomers und 1,87 ml (10,1 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan wurden in 20 ml Methanol (extrem entwässert) gelöst. In Bezug auf das 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan wurden 10 Mol-% Diisopropylamin als Katalysator beigegeben, bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt, und das Lösemittel bei einem verringerten Druck beseitigt, wodurch die mit der nachstehenden Formel (20) gezeigte reaktive Ionenflüssigkeit erhalten wurde.

Formel 20



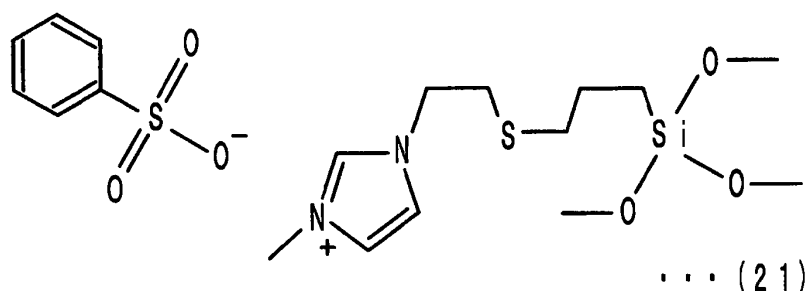
[0092] Als Nächstes wurde die Anionen-Fixierungsschicht hergestellt. Die hergestellte reaktive Ionenflüssigkeit wurde in einer Mischflüssigkeit, für die Titan-tetra-isopropoxid und Acetylaceton in einem Molverhältnis von 1 : 1 gemischt wurden, gelöst. Dieser Mischflüssigkeit wurde Isopropylalkohol (IPA) beigegeben und ferner Wasser in der vierfachen Menge der Molanzahl des Titan-tetra-isopropoxids eingetropft und eine Hydrolyse-reaktion vorgenommen. Auf diese Weise wurde ein Sol erhalten, das TiO₂-Teilchen, an denen die Anionenkomponente der reaktiven Ionenflüssigkeit fixiert worden war, und die Kationenkomponente der reaktiven Ionenflüssigkeit enthielt. Das erhaltene Sol wurde mit einer 12 masse-%igen Lösung von carboxylgruppen-modifiziertem Nitrilkautschuk, (HX-NBR, „Therban (eingetragenes Warenzeichen) XT8889“, von der Lanxess

KK) gemischt (Lösemittel: Acetylaceton). Das Sol wurde so gemischt, dass es in Bezug auf 100 Masseteile HX-NBR in TiO_2 umgerechnet 2,4 Masseteile enthielt. Der Mischflüssigkeit, in die das Sol gemischt war, wurden 5 Masseteile einer Acetylacetonlösung von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)titan (Konzentration: 20 Masse-%) als Vernetzungsmittel beigegeben, wodurch eine Elastomerzusammensetzung in einem flüssigen Zustand erhalten wurde. Die Elastomerzusammensetzung wurde auf ein Substrat aufgetragen und nach dem Trocknen bei 150 °C eine Stunde lang erhitzt, wodurch die Anionen-Fixierungsschicht erhalten wurde. Die Dicke der Anionen-Fixierungsschicht betrug 10 μm .

Die Kationen-Fixierungsschicht

[0093] Zunächst wurde eine reaktive Ionenflüssigkeit hergestellt. In 16,2 g einer Lösung von 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethylcarbonatsalz (Lösemittel: Mischlösung von Methanol/Wasser = 3 : 2; Konzentration 25 Masse-%; 0,022 Mol) wurden 3,80 Benzensulfonsäure-Monohydrat in der gleichen Molmenge (0,022 Mol) eingetropft. Nach einem einstündigen Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel bei einem verringerten Druck beseitigt und 2 Stunden lang ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen. Auf diese Weise wurde ein Ionenflüssigkeitsmonomer erhalten. 3,00 g (11,3 mMol) des erhaltenen Ionenflüssigkeitsmonomers und 2,43 g (12,4 mMol) 3-Mercaptotrimethoxysilan wurden in 40 ml Methanol (extrem entwässert) gelöst. In Bezug auf das 3-Mercaptotrimethoxysilan wurden 15 Mol-% Azobisisobutyronitril als Radikalerzeuger beigegeben und nach einem 30 Minuten langen Hindurchperlen von Argon wurde bei einer Temperatur von 75 °C unter Argon ein sieben Stunden langer Rückfluss vorgenommen. Nach einer Beseitigung des Lösemittels bei einem verringerten Druck und einer Reinigung mit Diethylether wurde ein Trocknen bei einem verringerten Druck vorgenommen, wodurch die mit der folgenden Formel (21) gezeigte reaktive Ionenflüssigkeit erhalten wurde.

Formel 21



[0094] Anschließend wurde die Kationen-Fixierungsschicht hergestellt. Die hergestellte reaktive Ionenflüssigkeit wurde in einer Mischlösung, für die Titantetraisopropoxid und Acetylaceton in einem Molverhältnis von 1 : 1 gemischt wurden, gelöst. Dieser Mischflüssigkeit wurde IPA beigegeben und ferner Wasser in der vierfachen Menge der Molanzahl des Titantetraisopropoxids eingetropft und eine Hydrolysereaktion vorgenommen. Auf diese Weise wurde ein Sol erhalten, das TiO_2 -Teilchen, an denen die Kationenkomponente der reaktiven Ionenflüssigkeit fixiert worden war, und die Anionenkomponente der reaktiven Ionenflüssigkeit enthielt. Das erhaltene Sol wurde mit einer 12 masse-%igen Lösung von HX-NBR (wie oben) gemischt (Lösemittel: Acetylaceton). Das Sol wurde so gemischt, dass es in Bezug auf 100 Masseteile HX-NBR in TiO_2 umgerechnet 2,4 Masseteile enthielt. Der Mischflüssigkeit, in die das Sol gemischt war, wurden 5 Masseteile einer Acetylacetonlösung von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)titan (Konzentration: 20 Masse-%) als Vernetzungsmittel beigegeben, wodurch eine Elastomerzusammensetzung in einem flüssigen Zustand erhalten wurde. Die Elastomerzusammensetzung wurde auf ein Substrat aufgetragen und nach dem Trocknen bei 150 °C eine Stunde lang erhitzt, wodurch die Kationen-Fixierungsschicht erhalten wurde. Die Dicke der Kationen-Fixierungsschicht betrug 10 μm .

[0095] Die Kationen-Fixierungsschicht wurde an die Vorderfläche einer dielektrischen Schicht und die Anionen-Fixierungsschicht an ihre Rückfläche geklebt, und durch jeweiliges Ablösen des Substrats ein Schichtkörper mit einem dreischichtigen Aufbau hergestellt. Durch Kleben von Elektroden an die Vorder- und die Rückfläche des hergestellten Schichtkörpers wurde ein Aktuator hergestellt. Die Aktuatoren der Ausführungsformen 1 und 11, die die aus den Copolymeren 1 und 11 hergestellten dielektrischen Schichten umfassen, sind in dem Wandler der vorliegenden Erfindung enthalten. Für die jeweiligen Aktuatoren wurden die dielektrische Durchschlagfestigkeit, die erzeugte Kraft und das Verschiebungsausmaß auf die gleiche Weise wie bei „Aktuatoreigenschaften 1“ gemessen.

[0096] In der obigen Tabelle 3 sind die erzeugte Kraft, die Verschiebungsrate und die dielektrische Durchschlagfestigkeit der einzelnen Aktuatoren angegeben. Wie in Tabelle 3 gezeigt, werden die erzeugte Kraft, die Verschiebungsrate und die dielektrische Durchschlagfestigkeit durch Schichten von Ionen-Fixierungsschichten auf die aus den Copolymeren 1 und 11 hergestellten dielektrischen Schichten stark vergrößert.

Die Sensoreigenschaften

[0097] Unter Verwendung der Copolymere 1 bis 21 wurden dielektrische Schichten hergestellt und Sensoren vom kapazitiven Typ, die diese dielektrischen Schichten umfassen, hergestellt. Zunächst wurde das Copolymer in Acetylaceton gelöst und eine Polymerlösung mit einer Feststoffanteilkonzentration von 20 Masse-% hergestellt. Anschließend wurden 5 Masseteile einer Acetonlösung von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)titan (Konzentration: 20 Masse-%) als Vernetzungsmittel in Bezug auf 100 Masseteile der Polymerlösung beigegeben, wodurch eine Mischlösung hergestellt wurde. Die hergestellte Mischlösung wurde auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet und danach bei 150 °C 60 Minuten lang erhitzt, wodurch eine dünnfilmförmige dielektrische Schicht mit einer Dicke von 10 µm hergestellt wurde. Davon gesondert wurden 100 Masseteilen einer Acrylkautschukpolymerlösung 10 Masseteile Ruß beigegeben, wodurch ein leitendes Auftragematerial hergestellt wurde. Das hergestellte leitende Auftragematerial wurde auf Substrate aufgetragen und getrocknet und danach bei 150 °C 60 Minuten lang erhitzt, wodurch dünnfilmförmige dielektrische Elektroden mit einer Dicke von 5 µm hergestellt wurden. Der Volumenwiderstand der Elektroden betrug 5 Ω·cm. Die hergestellten Elektroden wurden an die Vorder- und die Rückfläche in der Dickenrichtung der dielektrischen Schicht geklebt, wodurch ein Paar von Elektroden gebildet wurde. Auf diese Weise wurden fünfzehn Arten von Sensoren hergestellt. Die Copolymere 1 bis 18 sind in dem Copolymer, das das dielektrische Elastomermaterial, umfasst in dem Wandler gemäß der vorliegenden Erfindung, bildet, enthalten. Die Sensoren der Ausführungsformen 1 bis 18, die aus den Copolymeren 1 bis 18 hergestellte dielektrische Schichten umfassen, sind in dem Wandler der vorliegenden Erfindung enthalten. Außerdem wurden aus dem oben genannten handelsüblichen Acrylkautschuk, Silikonkautschuk, und carboxylgruppenhaltigen NBR ebenfalls dielektrische Schichten hergestellt und auf die gleiche Weise wie oben hergestellte Elektroden an die Vorder- und die Rückfläche in der Dickenrichtung der dielektrischen Schichten geklebt, wodurch Sensoren hergestellt wurden.

[0098] Für die hergestellten Sensoren wurde zunächst die anfängliche Kapazität (bei Nichtdehnung) gemessen. Anschließend wurde der Sensor in eine Richtung der Flächenrichtung gedehnt und die Kapazität bei einer Dehnung von 100 % gemessen. Dann wurde die anfängliche Kapazität von der Kapazität bei der Dehnung abgezogen und das Veränderungsausmaß der Kapazität berechnet. Die Kapazität wurde unter Verwendung eines LCR-Meters („E4980AL“ von Keysight Technologies) gemessen.

[0099] In Tabelle 3 und Tabelle 4 sind die Messergebnisse für die anfängliche Kapazität und jene bei der Dehnung und das Veränderungsausmaß der Kapazität angeführt. Wie in Tabelle 3 und Tabelle 4 gezeigt, wurden bei einem Vergleich der Sensoren mit den gleichen Basispolymeren wie bei den Ausführungsformen 1 bis 13 und den Vergleichsformen 1 bis 4, den Ausführungsformen 14 bis 17 und der Vergleichsform 5, und der Ausführungsform 18 und der Vergleichsform 6 die Kapazitäten und das Veränderungsausmaß der Kapazität bei den Sensoren der Ausführungsformen größer als bei den Sensoren der Vergleichsformen. Bei dem Sensor der Ausführungsform 12 wurde das Veränderungsausmaß der Kapazität zwar geringfügig geringer als bei dem Sensor der Vergleichsform 1, doch wurde es verglichen mit den Sensoren der Vergleichsformen 2 bis 4 größer. Je größer das Veränderungsausmaß der Kapazität ist, desto höher wird die Empfindlichkeit, und desto kleinere Verschiebungen können detektiert werden.

[0100] Der Wandler der vorliegenden Erfindung kann breit als Wandler, Sensor oder stromerzeugendes Element, oder dergleichen, der oder das mechanische Energie in elektrische Energie umwandelt, oder als Lautsprecher, Mikrophon, Rauschunterdrücker, oder dergleichen, der oder das Schallenergie in elektrische Energie umwandelt, verwendet werden. Vor allem ist er als weicher Aktuator, der für künstliche Muskeln, die bei industriellen, medizinischen oder Pflegerobotern oder Assist Suits, oder dergleichen verwendet werden, für kleinformatige Pumpen zur Kühlung von elektronischen Komponenten oder für medizinische Zwecke, oder dergleichen, durch Schwingungen tastempfindliche (haptische) Elemente, sowie medizinische Geräte, oder dergleichen verwendet wird, ideal. Außerdem ist er als tragbarer Sensor für biologische Informationen oder als Drucksensor, der in künstlicher Haut von Robotern, Matratzen für medizinische oder Pflegezwecke, Sitzen von Rollstühlen, oder dergleichen angeordnet wird, ideal.

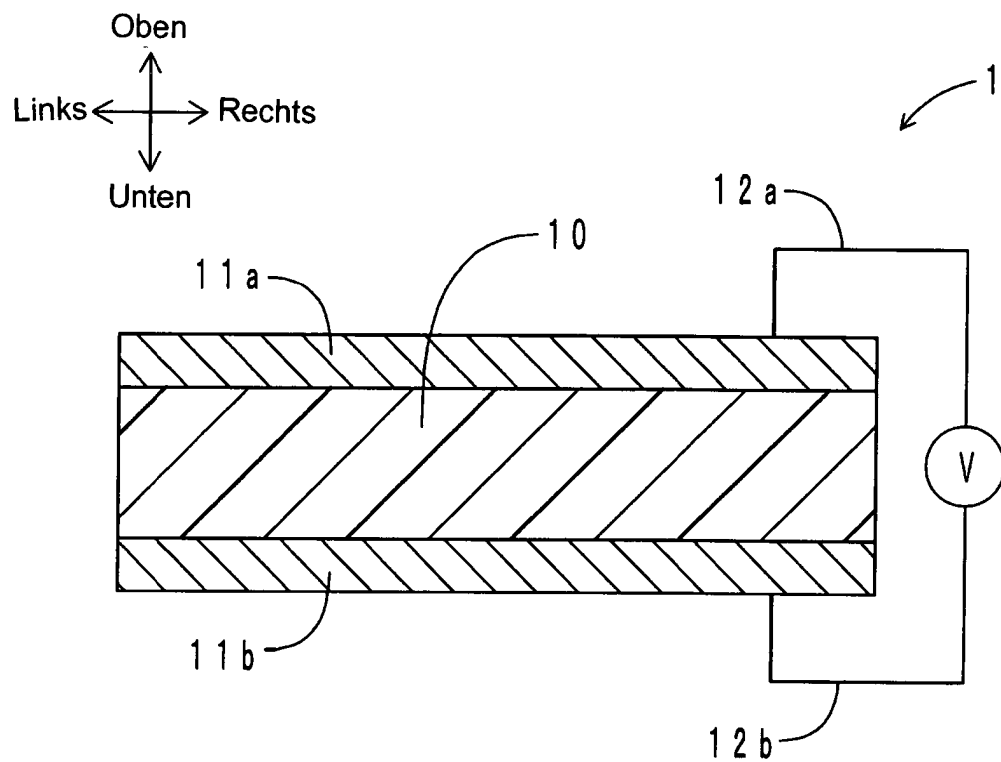
Patentansprüche

1. Wandler, umfassend eine aus einem dielektrischen Elastomermaterial gebildete dielektrische Schicht und eine Mehrzahl von angeordneten Elektroden, mit der dielektrischen Schicht eingeschoben zwischen den Elektroden, der Wandler **dadurch gekennzeichnet**, dass:
das dielektrische Elastomermaterial ein Copolymer mit einem Aufbau, wofür wenigstens eines aus einem Monomer A und einem Monomer C, das eine vernetzbare funktionelle Gruppe aufweist, und ein Monomer B, das eine polare Gruppe aufweist, statistisch oder alternierend copolymerisiert wurden, umfasst, der Glasübergangspunkt des Copolymers höchstens 5 °C beträgt, und in dem Copolymer die polare Gruppe in den aus dem Monomer B bestehenden Aufbaueinheiten über wenigstens vier geradkettig verbundene Atome mit der Polymerhauptkette gekoppelt ist, wobei die enthaltene Menge an polaren Gruppen bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Masse-% wenigstens 10 Masse-% und höchstens 25 Masse-% beträgt, und wobei die enthaltene Menge des Monomers B bei Ansetzen des gesamten Copolymers als 100 Mol-% wenigstens 60 Mol-% und höchstens 98 Mol-% beträgt.
2. Wandler nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Atomen, die zwischen der polaren Gruppe und der Polymerhauptkette vorhanden sind, um wenigstens eine aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel gewählte Art handelt.
3. Wandler nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei der polaren Gruppe um wenigstens eine aus einer Cyanogruppe, einer Ethergruppe, einer Estergruppe, einer Fluorgruppe, einer Trifluormethylgruppe und einer Carbonatgruppe gewählte Art handelt.
4. Wandler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Copolymers wenigstens 10.000 und höchstens 5.000.000 beträgt.
5. Wandler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Glasübergangspunkt des Copolymers höchstens 0 °C beträgt.
6. Wandler nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei der funktionellen Gruppe des Monomers C um wenigstens eine aus einer Hydroxygruppe, einer Aminogruppe, einer Thiolgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Silanolgruppe, einer Epoxidgruppe und einer Vinylgruppe gewählte Art handelt.
7. Wandler nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei dem Monomer A um wenigstens eine aus (Meth)acrylatmonomeren, Monomeren, bei denen eine Siloxanbindung möglich ist, und Monomeren, bei denen eine Urethanbindung möglich ist, gewählte Art handelt.
8. Wandler nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das dielektrische Elastomermaterial ferner ein isolierendes Füllmaterial umfasst.
9. Wandler nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Copolymer einen vernetzten Aufbau aufweist.

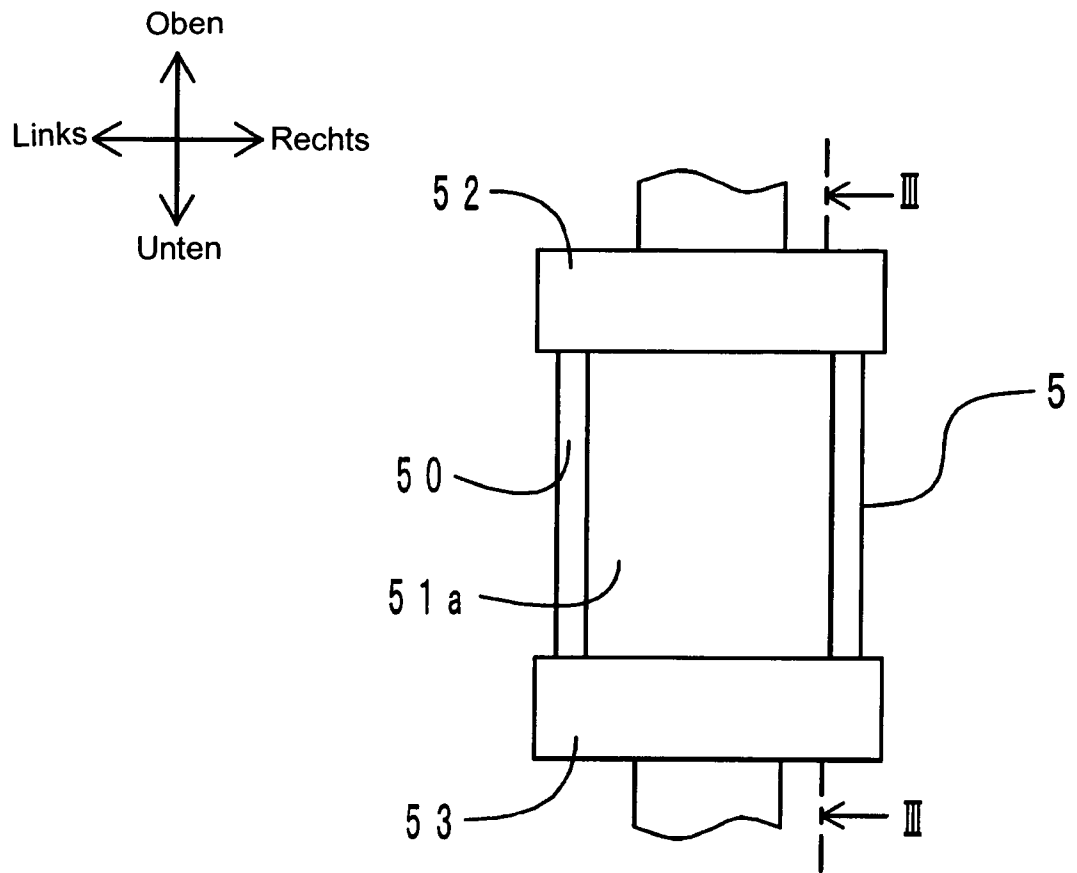
Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

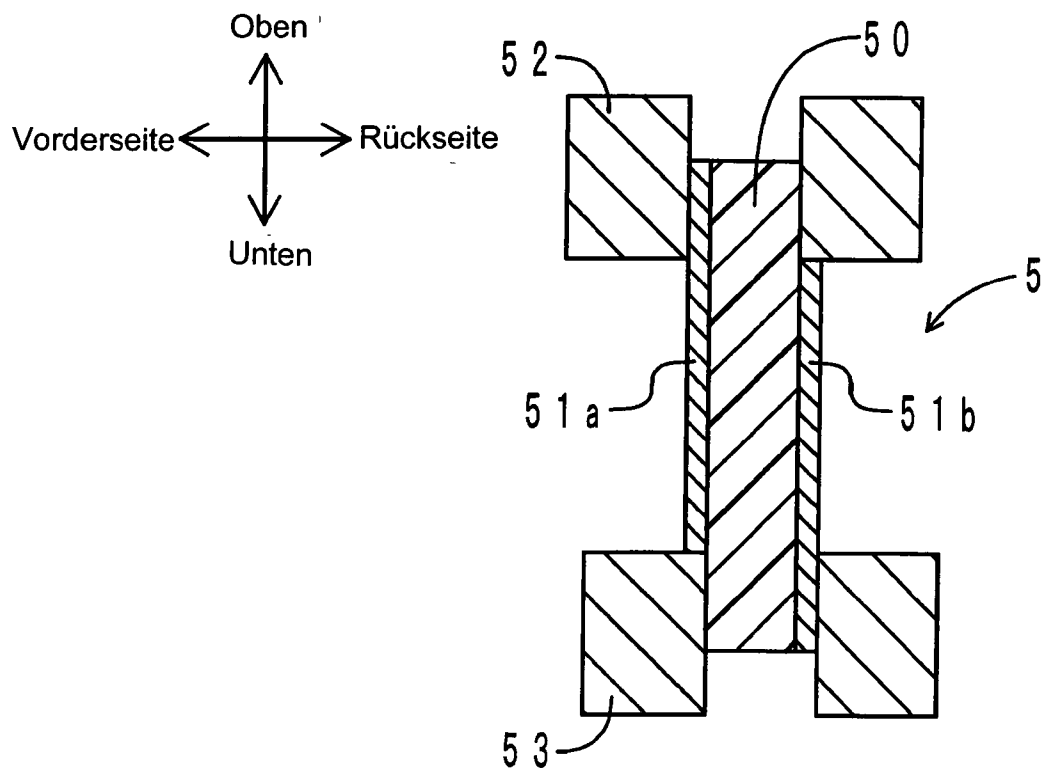
Figur 1



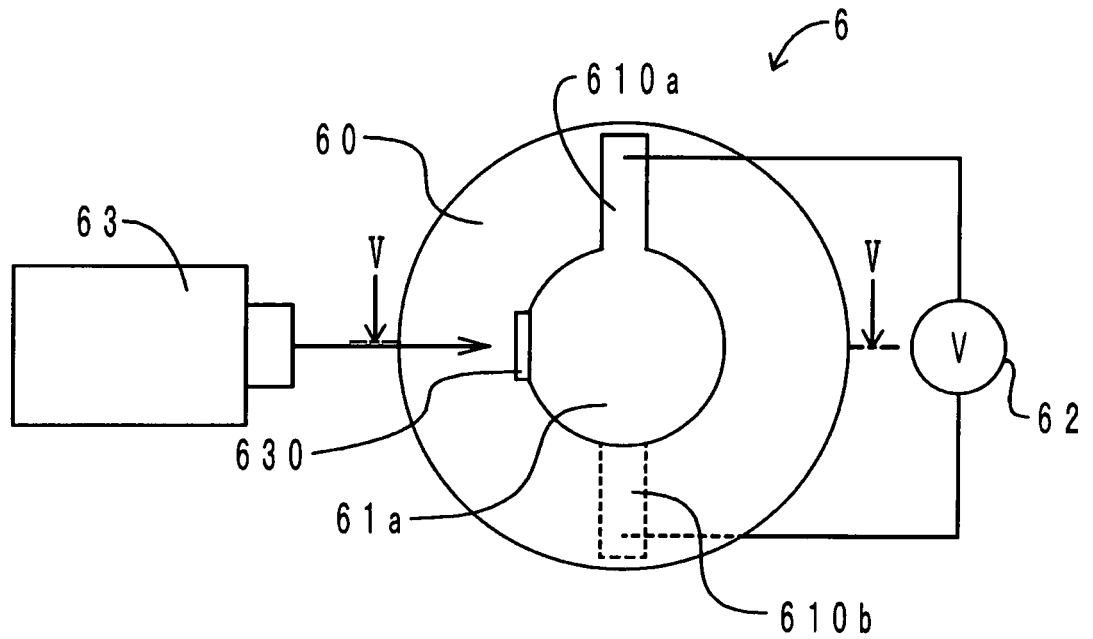
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

