

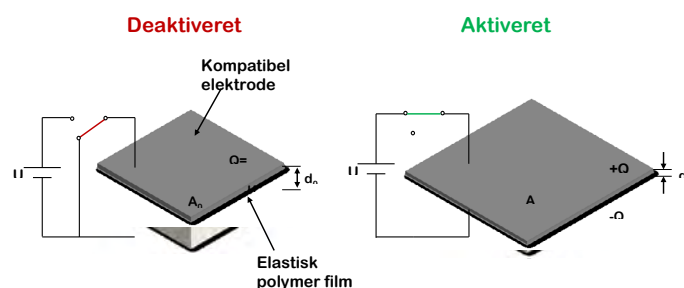
Udvikling af materialer til kunstige muskler

Ultratynde top-præsterende højtalere, bølgeenergi-generatorer med energiproduktion i enorme mængder, aktuatorer uden standby-energiforbrug og bløde deformerbare kunstige muskler kan måske snart realiseres vha. dielektriske elektroaktive polymerer (DEAP).

Af Frederikke Bahrt Madsen, Anders Egede Daugaard, Søren Hvilsted og Anne Ladegaard Skov, Dansk Polymer Center, DTU Kemiteknik

DEAP-teknologien består af en tynd elastisk polymerfilm (elastomer), der traditionelt indeholder diverse fyldstoffer, der forbedrer elastomerens fysiske og kemiske egenskaber. Den ikke-ledende polymerfilm er på hver side belagt med ultratynde, kompatible og strækbare elektroder, der ofte består af ædelmetaller såsom guld eller sølv. Hermed fremstilles en kondensator.

Teknologien kan bruges til aktuatorer, sensorer og generatorer. Det skyldes materialets evne til at ændre størrelse og form, når en ydre spænding tilføres. Eller dets evne til at generere elektrisk energi, når materialet udsættes for en mekanisk deformation. Princippet bag DEAP-aktuator-teknologien er illustreret i figur 1.

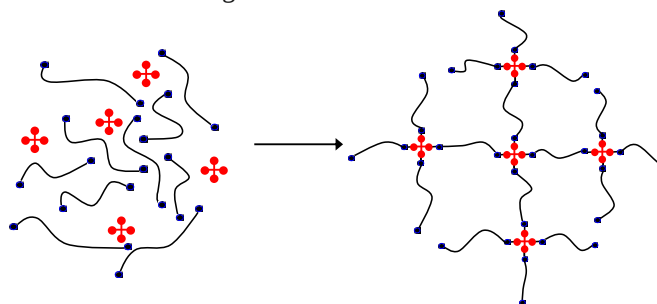


Figur 1. Illustration af princippet bag DEAP aktuator teknologien. Når en spænding tilføres til elektroderne, vil de elektrostatisk kræfter presse elastomeren sammen og filmen vil udvide sig i planet på grund af materialets inkompressibilitet. Når den eksterne spænding slås fra, vender materialet tilbage til sin oprindelige form.

Elastomerer er ideelle materialer til DEAP-teknologien. Det skyldes deres evne til at blive deformeret reversibelt op til 300% samt deres andre gode overordnede egenskaber, såsom lav vægt, termisk stabilitet og lavt elasticitetsmodul.

Elastomerer er polymere netværk, dvs. lange kæder af molekyler, der er kemisk koblet sammen til at danne et netværk (figur 2). Disse netværk dannes typisk ved krydsbinding, enten ved brug af krydsbinder-molekyler eller ved bestråling med UV-lys. Et kendt eksempel på denne proces er vulkanisering af gummi. Det udvundne naturgummi er meget klæbrigt og ændrer desuden egenskaber ved opvarmning og nedkøling. Det skyldes, at uvulkaniseret gummi består af lange frie poly-

merkæder, der kan bevæge sig uafhængigt af hinanden. Efter vulkanisering er polymerkæderne imidlertid fastlåst og kan ikke længere bevæge sig uafhængigt af hinanden. Når materialet belastes, deformeres det og vender tilbage til sin oprindelige form, når belastningen er væk. Efter krydsbinding har materialet derfor helt andre egenskaber end før.



Figur 2. Illustration af dannelsen af et polymernetværk vha. krydsbinder-molekyler. Til venstre ses frie polymerkæder med endegrupper (blå), der kan reagere med krydsbinder-molekylerne (røde). Til højre ses polymernetværket efter krydsbindingsreaktionen.

Materialerkrav til DEAP

Ved udvikling af elastomermaterialer til DEAP-teknologien er det vigtigt at tænke på, hvilke materialeegenskaber, der ønskes (boks 1). Rent mekanisk er en blød elastomer med et lavt elasticitetsmodul ønskværdig, da dette giver anledning til størst mulige deformationer og dermed stor aktivering. Det er desuden også vigtigt, at det viskøse tab i materialet er så lille som muligt, så den energi, der tilføjes til systemet, ikke går tabt i form af varme til omgivelserne. For at DEAP-materialet kan processeres og anvendes, er en høj rivstyrke også nødvendig.

Boks 1

Materialerkrav til DEAP (i vilkårlig rækkefølge)

- Høj elektrisk sammenbrudsstyrke
- Høj dielektrisk konstant
- Høj forlængelse/deformation før mekanisk sammenbrud
- Høj brudstyrke/rivstyrke
- Lavt viskøst tab
- Lavt elektrisk tab
- Lang levetid (>10 mio. cyklusser)
- Kemisk og termisk stabilitet
- Hurtig respons-tid

De nuværende kommercielt tilgængelige materialer, der udviser de bedste egenskaber til brug i DEAP-teknologien er akrylater og siliconer. Disse materialer er dog ikke udviklet og designet til brug i denne specifikke teknologi og er derfor ikke et resultat af målrettet udvikling. Derfor er udvikling af nye materialer med egenskaber, som f.eks. høj dielektrisk konstant eller lav elastisk modul, der er målrettet til brug i DEAP teknologien, et yderst interessant og relevant område.

Optimering af materialer kan bl.a. gøres på baggrund af den ligning for aktivering, der i 2000 blev udviklet af Pelrine [1]. Den fastslår, at det elektrostatiske tryk på elastomerfilmen (P_{el}) er korreleret med forlængelsen (tøjningen) s og elasticitetsmodulet (Youngs modul) Y :

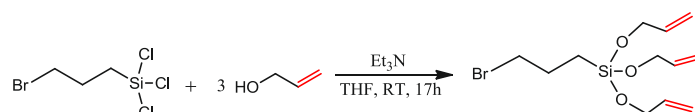
$$s = \frac{P_{el}}{Y} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{Y} \left(\frac{U}{d} \right)^2$$

Hvor $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m er vakuum-permittiviteten, U er spændingen over elektroderne, d er tykkelsen på polymerfilmen og ϵ_r er den relative dielektriske konstant af elastomeren (den dielektriske permittivitet). Den spænding, der skal tilføres for at få en tilstrækkelig forlængelse (aktivering) af materialet, er generelt høj ift., hvad der er praktisk ved f.eks. biomedicinske produkter såsom kunstige muskler. Derfor fokuserer materialeudviklingen i høj grad på at udvikle materialer med en høj dielektrisk konstant (boks 2), da dette vil sænke aktiverings-spændingen betydeligt. Alternativt kan tykkelsen sænkes, men dette forårsager procesmæssige problemer, da tykkelsen p.t. allerede er reduceret til ca. 30-40 μm . Det er også ønskværdigt med et lavt elasticitetsmodul, da dette som tidligere nævnt kan

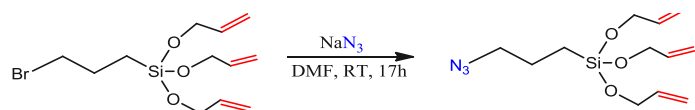
give anledning til den størst mulige forlængelse (boks 3). Fra ligningen ovenfor er det dog tydeligt, at reduktionen af tykkelsen har den største effekt, og en reduktion af tykkelsen gør også materialet billigere mht. råvarer, men processeringen af ultratynde polymerfilm er meget kompliceret. De mange procesmæssige udfordringer omkring produktion af tynde film vil blive beskrevet i næste udgave af Dansk Kemi.

Kontrolleret grafting af partikler

Som beskrevet i boks 2 kan agglomerering af inkorporerede elementer undgås ved direkte grafting til netværket. Det kan gøres ved design og syntese af et funktionelt krydsbinder-molekyle, som vha. ortogonal kemi (kemiske reaktioner, der kan foregå samtidig, men uafhængigt af hinanden) kan bruges til krydsbinding af polymerkæderne og samtidig til at fastsætte polariserede molekyler mv. Syntesen af denne specialdesignede krydsbinder sker i to trin:



Figur 7. Reaktion, hvor tre vinylgrupper til krydsbinding dannes.



Figur 8. Reaktion, hvor brom omdannes til en azid-gruppe.

GERSTEL

Mød os på **Scanlab**
Stand C2-006B

Reducér analysetiden ved GC og LC



Med GERSTEL-systemer kan du automatisere

- SPE - DPX
- SPME
- Headspace
- Dynamisk Headspace
- Termisk Desorption
- Twister
- Linerskift
- Derivatisering
- Inddampning
- mm

Totalløsninger hos MSC/MSCi

- Salg
- Service/support
- Træning/kurser
- Metodeudvikling
- Applikationer

MSCi
www.msconsult.dk

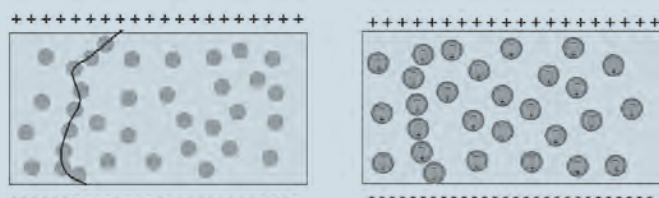
MSCi er Nordisk distributør af GERSTEL-systemer. Besøg vores demolab i Skovlunde.

Boks 2

■ Forøgelse af den dielektriske konstant

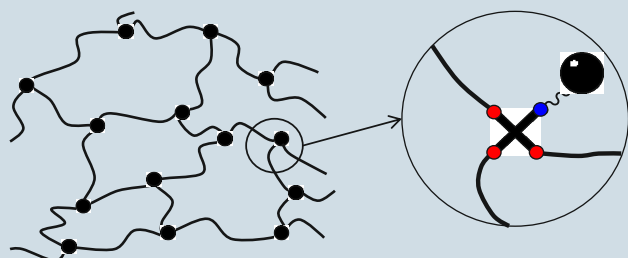
Den dielektriske konstant kan hæves ved forskellige metoder:

- Tilsætning af fyldmaterialer med høj dielektrisk permittivitet såsom metaloxider. Fordele ved denne metode er den høje opnåelige forøgelse af permittiviteten. Ulemper inkluderer dårlig kompatibilitet med matricen, forøgelse af materialets stivhed og at agglomeration af fyldmaterialerne kan føre til elektrisk nedbrud [2]. Sædvanligvis øges den dielektriske permittivitet mellem 50 og 150% for meget høje koncentrationer af fyldmaterialer (20-30% på vægtbasis).
- Tilsætning af ledende partikler med isolerende skal [3]. Fordelene ved denne metode er, at agglomering ikke fører til elektrisk nedbrud. Ulemper inkluderer dårlig kompatibilitet med elastomer-matricen og dermed drastisk forringelse af de mekaniske egenskaber såsom rivstyrke. Sædvanligvis øges den dielektriske permittivitet med 50-150% for meget høje koncentrationer af indkapslede partikler (30-40% på vægtbasis).



Figur 3. Til venstre ses agglomererede partikler såsom metaloxider, der danner en elektrisk ledende vej gennem materialet, hvilket fører til elektrisk nedbrud. Til højre ses ledende polyanilin (PANI) partikler med en isolerende skal bestående af poly(divinylbenzen), der forhindrer elektriske ledende veje i materialet grundet den isolerende natur. Når en elektrisk spænding tilføres materialet, bliver PANI-partiklerne polariserede, og dermed øges materialets dielektriske egenskaber.

- Hvis agglomering skal undgås kan polariserede molekyler eller andre typer af partikler grafted direkte på polymernetværket på kontrolleret vis (figur 4). Hermed kan en forøgelse af den dielektriske permittivitet på 30% opnås for meget lave koncentrationer af fyldpartikler (0,1-1% på vægtbasis).



Figur 4. Polymernetværk med inkorporeret kemisk gruppe, der via krydsbinder-molekylet er grafted direkte til netværket.

I første trin (figur 7) dannes tre vinylgrupper (dobbeltbindinger), der bruges til at krydsbinde polymerkæderne og i andet trin (figur 8) omdannes brom til en azid-gruppe, der kan bruges til at inkorporere ønskede molekyler vha. en teknik, der kaldes "click"-kemi [5,6]. "Click"-kemi beskrives overordnet som milde reaktioner, der kobler molekyler sammen uden dannelse

Boks 3

■ Det elastiske modul

Det elastiske modul kan påvirkes ved at justere strukturen af polymerkæderne i netværket. Det kan bl.a. gøres vha. heterogene netværk, der består af polymerkæder med varierende længder, de såkaldte bimodale netværk (figur 5).



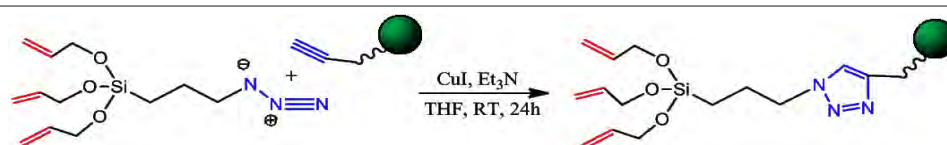
Figur 5. Illustration af to typer af bimodale netværk. Til venstre ses et bimodalt netværk med en ikke-kontrolleret fordeling af de korte polymerkæder og til højre ses et bimodalt netværk med en kontrolleret klynge-distribution af de korte polymerkæder. Denne konfiguration giver et lavt elastisk modul og reducerer desuden det viskøse tab i materialet (4). De gode egenskaber skyldes, at de korte polymerklynger fungerer som forstærkende elementer i netværket, og de lange kæder bevirker meget høj strækbarhed.

En anden måde at skabe heterogenitet i netværket er ved at skabe interpenetrerende polymernetværk (IPN). Et IPN består af to sammenflettede polymernetværk, der ikke er kemisk bundet, men som ikke kan skilles ad grundet den fysiske sammenfletning. Fordelene ved denne struktur er, at det er muligt at opnå et lavt elastisk modul og et lavt viskøst tab, samtidig med at der er god materialestabilitet, hvilket skyldes de sammenflettede netværk. Det er også på denne måde muligt, at kombinere to forskellige typer af polymerer uden faseseparation.

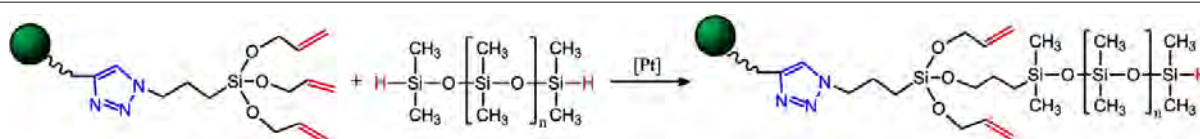


Figur 6. Illustration af et interpenetrerende polymernetværk. Det blå og det sorte polymernetværk er sammenflettede og kan derfor ikke separeres.

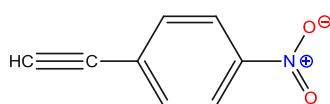
af biprodukter. I dette tilfælde bruges det i en kobberkatalyseret reaktion mellem en azid-gruppe (N_3) og en alkyne-gruppe (en trippelbinding), se artiklen om "Click" i polymerer", side 44 [7]. Azid-gruppen på krydsbinder-molekylet kan nu reagere med alkyne-grupper på den funktionalitet, der ønskes inkorporeret i netværket:



Figur 9. "Click"-reaktion hvor azid-gruppen på krydsbinder-molekylet reagerer med alkyne-gruppen på det element, der ønskes indlemmet i netværket. På denne måde kan alle tænkelige grupper med en alkyne-funktionalitet reageres ind i netværket uden at selve krydsbindings-reaktionen påvirkes.



Figur 10. Hydrosilyleringsreaktion mellem vinylgrupperne på krydsbinderen og hydrid-endergrupper på polydimethylsiloxane (PDMS), en siliconepolymer.



Figur 11. Det polariserede molekyle 1-ethynyl-4-nitrobenzen.

Efter "click"-reaktionen kan krydsbinderen med den inkorporerede gruppe nu bruges til at krydsbinde en polymer, så der dannes et elastomer-netværk som vist i figur 10 og figur 4.

Ved forsøg, hvor den inkorporerede gruppe var et polariseret molekyle nemlig 1-ethynyl-4-nitrobenzen (figur 11), opnåede vi en forøgelse af den dielektriske permittivitet af materialet på 30% ved kun 1 vægt% af det polariserede molekyle. Det betyder ligeledes en forøgelse af aktivering på 30% ved antagelsen om konstant Youngs modul (Y) og starttykkelse (d). Med den overstående teknik kan den dielektriske permittivitet dermed hæves betydeligt selv ved brug af små mængder af inkorporeret funktionalitet, uden at netværksdannelsen og dermed de overordnede materialeegenskaber påvirkes. Den lave koncentration åbner op for muligheden for at benytte dyre partikler, der kan reageres direkte ind på netværket. Desuden er fordelingen af partiklerne permanent, hvilket vil sige, at agglomering ikke kan opstå ved gentagen bevægelse af DEAP'en.

E-mail-adresser:

Frederikke Bahrt Madsen: frbah@kt.dtu.dk

Anne Ladegaard Skov: al@kt.dtu.dk

Referencer

1. Pelrine R., Kornbluh R., Pei Q., and Joseph J., 2000, "High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%," *Science* (New York, N.Y.), **287**(5454), pp. 836-839.
2. Skov A. L., Bejenariu A., Bøgelund J., Benslimane M., and Egede A. D., 2012, "Influence of micro- and nanofillers on electro-mechanical performance of silicone EAPs," *Proceedings of SPIE*, **8340**, p. 83400M-83400M-10.
3. Molberg M., Crespy D., Rupper P., Nüesch F., Manson J.-A. E., Löwe C., and Opris D. M., 2010, "High Breakdown Field Dielectric Elastomer Actuators Using Encapsulated Polyaniline as High Dielectric Constant Filler," *Advanced Functional Materials*, **20**(19), pp. 3280-3291.
4. Bejenariu A. G., Yu L., and Skov A. L., 2012, "Low moduli elastomers with low viscous dissipation," *Soft Matter*, **8**(14), p. 3917-3923.
5. Meldal M., 2008, "Polymer 'Clicking' by CuAAC Reactions," *Macromolecular Rapid Communications*, **29**(12-13), pp. 1016-1051.
6. Binder W. H., and Sachsenhofer R., 2008, "'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update," *Macromolecular Rapid Communications*, **29**(12-13), pp. 952-981.
7. Hvilsted S. "Click i polymerer 1", *Dansk Kemi* nr. 9, 2012, side 44.

Innovativt laboratorium

DB Lab hjælper virksomheder inden for biotek, kemi, levnedss- og lægemidler med at komme hurtigere i mål med nye projekter.

- Kemiske og mikrobiologiske GMP-analyser
- ISO 17025 akkrediterede analyser
- Stabilitetsstudier
- Metodeudvikling
- Valideringer



§39



DANAK

DB Lab A/S · Tel +45 6593 2920 · dlab@dblab.dk · www.dlablab.dk