T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子系複合制振材料の物性に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	金子核
Author(English)	hajime kaneko
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4949号, 授与年月日:2001年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4949号, Conferred date:2001/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

高分子系複合制振材料の物性に関する基礎的研究

東京工業大学
大学院　理工学研究科
有機材料工学専攻

住田・浅井研究室

97D50044　金子 核
2001年（平成13年）

目次

第1章　序論　1

1.1　制振材料に関する研究の背景　1
1.2　圧電・導電効果による制振原理　2
1.3　導電層付加圧電性高分子フィルムによる制振および音響特性　4
1.4　有機ハイブリッド制振材料　7
1.5　本論文の目的と構成　10

第2章　圧電・導電複合材料の制振特性に及ぼすポリマーマトリックスの弾性率の効果と交流電気特性　22

2.1　緒言　22
2.2　実験　22
2.2.1　材料　22
2.2.2　試料の作製　23
2.2.3　直流導電率の測定　23
2.2.4　対数減衰率の測定　23
2.2.5　弾性率の測定　25
2.2.6　交流電気特性の測定　25
2.3　結果及び考察　25
2.3.1　制振性能に及ぼす複合材料の導電率の効果　25
2.3.2　制振性能に及ぼすマトリックスの弾性率の効果　26
2.3.3　交流電気特性と電気的等価回路　27
2.4　結論　29

第3章　圧電・導電複合材料の電気／力学／音響特性の関連性　43

3.1 緒言 43
3.2 実験 43
3.2.1 材料 43
3.2.2 試料の作製 44
3.2.3 直流導電率の測定 44
3.2.4 交流電気特性の測定 44
3.2.5 音響透過特性の測定 45
3.2.6 動的粘弾性（DMA）測定 45
3.3 結果及び考察 46
3.3.1 直流導電率 46
3.3.2 電気的等価回路と最大効率周波数 46
3.3.3 音響透過損失 46
3.3.4 動的粘弾性挙動 47
3.4 結論 48

第4章　圧電・導電複合材料の動的力学挙動及び電気的特性 57

4.1 緒言 57
4.2 実験 57
4.2.1 材料 57
4.2.2 試料の作製 57
4.2.3 直流導電率の測定 58
4.2.4 動的粘弾性（DMA）測定 58
4.2.5 誘電測定 58
4.2.6 電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察 59
4.3 結果及び考察 59
4.3.1 導電率 59
4.3.2 動的粘弾性 61
4.3.3 誘電挙動 63
4.4 結論 65

第5章　アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の粘弾性挙動と安定性に及ぼす有機低分子添加剤の構造 78
5.1　緒言 78
5.2　実験 78
5.2.1 材料 78
5.2.2 試料の作製 79
5.2.3 示差走査熱量測定（DSC） 79
5.2.4 動的粘弾性（DMA）測定 79
5.2.5 定温加熱安定性試験 79
5.2.6 赤外吸収スペクトル（FT-IR）測定 80
5.3　結果及び考察 80
5.3.1 熱的挙動と相容性 80
5.3.2 動的粘弾性 82
5.3.3 経時安定性試験 83
5.3.4 分子間相互作用 84
5.4　結論 86

第6章　選択的相溶型有機ハイブリッド材料の制振性能評価 105
6.1　緒言 105
6.2　実験 105
6.2.1 材料 105
6.2.2 試料の作製 105
6.2.3 電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察 106
6.2.4 示差走査熱量測定（DSC） 106
6.2.5 動的粘弾性（DMA）測定 106
6.3　結果及び考察 107
6.3.1 ポリマー間の相溶性 107
6.3.2 マトリックスと有機低分子間の相溶性 107

6.3.3 アクリルゴム／塩素化ポリエチレン／N, N-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamideハイブリッド材料の動的粘弾性 107
6.4 結論 109

第**7**章 アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の動的粘弾性挙動に及ぼす炭素繊維充填効果 117

7.1 緒言 117
7.2 実験 117
7.2.1 材料 117
7.2.2 試料の作製 118
7.2.3 示差走査熱量測定（DSC） 118
7.2.4 動的粘弾性（DMA）測定 118
7.2.5 赤外吸収スペクトル（FT-IR）測定 119
7.2.6 電子顕微鏡（FE-SEM）による観察
7.3 結果及び考察 119
7.3.1 AR/TMBPハイブリッド材料の性質 119
7.3.1.1 動的粘弾性 119
7.3.1.2 マトリックスと有機低分子間の相溶性 120
7.3.1.3 分子間結合 120
7.3.2 動的粘弾性挙動に対する炭素繊維の充填効果 121
7.4 結論 124

第**8**章 総括 137

投稿論文リスト 141
口頭発表リスト 142
その他の発表等 143
受賞 143

謝辞 144

第1章「序論」

第1章　序論

1.1　制振材料に関する研究の背景

快適な環境社会を求めて世の中は大きく変化している。こうした中、各家庭での家電製品による騒音、高速道路、橋梁における自動車、車両による騒音振動の低減化の要望が一層高まりつつある。本研究では振動を制御する方法として制振を採り上げた。制振とは音源・振動源から伝達してくるエネルギーを何らかの方法で他のエネルギーに変換して散逸させることと定義される。現時点において、これまでの防音・制振機構とは原理を異にする新規な制振材料の開発は工学一般、精密機械、環境工学などに及ぼす影響が大きく、大きな社会的意義を持つと考えられる。従来より様々な防音材料が開発されてきたが、鉛板・コンクリート等はその重量が大きく、またガラスウール・ロックウール等の多孔質繊維材料は低周波音に対して効果が無いなどの問題があった。このため、低周波音領域では、振幅に比例して損失の発生する新しい吸遮音材料の実現が求められている。また、二重壁からなる構造体が通常の遮音壁として使用されているが、この二重壁はその壁の質量とその間の空気のスティフネスによって生じる共振現象および斜めに入射した音と材料の曲げ固有振動との共振によるコインシデンス効果により、音響透過損失が大きく低下する。従来、この低下を防ぐための手段としては、質量則に従う質量の大きな材料を使用する方法しかなく、建築構造及び施工上の問題となっていた。

そこで、既存の質量則に従う重量な吸遮音材料ではなく、軽量材料の使用を可能とする新しい吸遮音材料及びその最適構造体に関する研究が進められている。それに伴って、摩擦や粘性効果に基づく従来の高分子系制振材料と

は制振原理を異にする圧電・導電複合材料の研究を行い、さらにその延長上の新規制振材料である有機ハイブリッド制振材料についての研究が行われてきた [1]。

1.2 圧電・導電効果による制振原理

圧電材料を用いたアクチュエータの研究は盛んであるが、その逆効果としての制振作用への応用はほとんどなされていない。圧電体に振動伝達が行われると、振動のエネルギーは圧電効果によって電気的エネルギーに変換され、圧電体に交流電圧が発生する。ここで圧電体が電気的に開放あるいは短絡状態であると、発生した電気的エネルギーは消費されず、再び振動のエネルギーに戻りこれを繰り返すことによって振動は続く。しかし適当な抵抗を接続してやると、電気的に変換されたエネルギーが抵抗でジュール熱として消費され、振動の力学的エネルギーに戻る分が減少するため、振動を早く減衰させることができる [2]。この原理を、低密度ポリエチレン（LDPE）のような高分子マトリックス中にジルコンチタン酸鉛（PZT）のような圧電セラミックス粉末とカーボンブラック（CB）のような導電粒子を充填した、一体化した高分子複合材料に対応させると、一つ一つの圧電粒子の周りに導電粒子による導電回路が形成され、圧電効果によって発生した電荷を電流として流すことにより、電気エネルギーを熱エネルギーに変換し、振動のエネルギーを消費することが出来る。この制振原理の模式図をFig.1-1に示す。なお、複合材料の導電率は導電粒子の充填量によって大きく変化させることができる。導電粒子の充填量が少ないときは導電率は極めて小さく、絶縁性を示す。充填量を増加させると導電粒子が徐々に凝集し導電鎖路を形成する

が、この鎖路における粒子の直接接触や粒子間のトンネル効果により、ある充填量をしきい値として導電率が飛躍的に上昇する現象が見られる。この様な現象をパーコレーションと称される。パーコレーションとはコーヒーのパーコレーターが水を浸透してゆく過程と同様の意味をもつものとしてBroadbentとHammersleyによって与えられた言葉である [3]。パーコレーションしきい値は高分子マトリックスや導電粒子の種類、分散・凝集状態等により著しく異なる。従って、高分子マトリックス、圧電粒子、導電粒子の最適な充填量や組み合わせを選択することにより電気的性質を制御することで制振効果を向上させることが可能である。

この複合材料の交流電気特性を測定することにより、仮想電気的等価回路を推定し、発生するジュール熱が最大となる条件を求めることが可能である。圧電体は振動によりその振動数（周波数）の交流電圧を発生し [4]、導体鎖路による抵抗を通してエネルギーを散逸させる。すなわち回路のインピーダンスが整合しているときに最大のジュール熱が発生することになり、特定周波数の振動を効果的に制振できる特徴を有している。

N. W. Hagoodらは圧電セラミックスに抵抗および抵抗とリアクタンスを接続した系の力学エネルギーの減衰機構を報告している [5]。ここでそれぞれの系に対して注目したい点がある。圧電セラミックスの外部に抵抗のみを接続したときは、そのエネルギー損失の大きさが周波数および抵抗に依存した。電気回路が抵抗＋インダクタンスの共振回路を接続したときは、電気的共振周波数で最もエネルギー損失は大きくなり、またその大きさは抵抗に依存した。どちらの接続回路の場合でもエネルギー損失の大きさは電気機械結合係数に依存するが、共振回路の場合ではエネルギー損失は最適条件において非常に大きくなるため、電気機械結合係数はそれほど問題にならない。こ

の系における損失係数と弾性率の関係をFig.1-2に示す。最も損失係数が大きくなるのは、機械的共振と電気的共振が同じ周波数で起こり、また実際に系に与えた振動がそれと一致するときである。このエネルギー損失は、外部回路に抵抗のみを導入した場合と共振回路を導入した場合を比較すると、どちらの回路でもエネルギー損失は増すが、損失量は共振回路を導入した場合の方がはるかに大きい。この違いは次のように考えることが出来る。表面に電極を付加した圧電セラミックスは、それ自体大きなキャパシタンスをもつ。抵抗のみを付加した場合には、キャパシタンス成分のため位相のずれが生じ、一種のエネルギーの保存が行われ、それほど大きなエネルギーの損失は伴わない。ここでインダクタンスを導入することにより、位相のずれをなくすような周波数（共振周波数）では、電気エネルギーを保存する部分を打ち消して、回路が見かけ上、抵抗成分だけになりエネルギーの損失が大きくなる。共振周波数付近の周波数では、消費電力は周波数、インダクタンス、キャパシタンスにより決定される抵抗で極大をとる。

以上の様な原理・背景をふまえ、圧電・導電制振複合材料の更なる機構の解明及び効率化を目的として研究を行う。

1.3 導電層付加圧電性高分子フィルムによる制振および音響特性

導電層付加圧電性高分子フィルムは形態上、複合系ではないが、制振機構が圧電・導電効果に基づき、次節の有機ハイブリッド材料の制振の考え方と関連しているので、その制振特性および音響特性について紹介する。Fig.1-3は長さ40 mm、幅2 mm、厚さ30 μmの圧電性PVDFフィルムの動的粘弾性実験から得られたtanδの表面抵抗値依存性を示した。この実験では（1）電極の有

無による変化、（2）延伸方向に対しての異方性、（3）表面抵抗値とtanδとの関係を調べた結果、電極の有る系は無い系に比べて11～110 Hzの間で、大きなtanδの値を示し、電極を付加した系でもフィルムの両面で閉じた電気回路を形成しない系では、電極を付加しない系とほぼ同じ値を示し、周波数依存性も見られない。また延伸方向に平行な応力をかけた系の方が、垂直な方向の系より11～110 Hzの間で大きなtanδの値を示した。PVDFとは圧電発生のメカニズムが異なるシアノエチルセルロース（CEHEC）の延伸物では、延伸方向に対して45度方向においてtanδの極大が観測される。両ポリマーのtanδの極大方向は両ポリマーの圧電率テンソルの異方性に対応している [6]。Fig.1-3では、tanδの極大は周波数および表面抵抗に依存しており、これは前節で述べた圧電セラミックスに抵抗もしくは抵抗とインダクタを直列に接続した系のものと非常によく似ている。セラミックスの系において、抵抗だけの系では最適と思われる条件でも8%（電気機械係数 k=0.38）ほどの変化しか示さないのに対して、ポリマーでは電気機械結合係数がk=0.1にもかかわらず、大きな変化を示している。この圧電性ポリマーフィルムに表面電極を付加した実験では、抵抗値、周波数ともに最適条件とは限らずインダクタンスも付加していないが、tanδは抵抗と周波数に依存して大きな変化を示す。このことから圧電性ポリマーに抵抗を付加した系は、圧電セラミックスに抵抗とコイルを接続した系に近いと考えられる。また貯蔵弾性率E'、および損失弾性率E''の値を110 Hzの値で規格化し、周波数に対して示したFig.1-4は、前述のFig.1-2と非常に似た形をしており、そのようなE'およびE''の値の変化の仕方は機械的および電気的共振が同時に起こる時観測されるので、この試料では35 Hz付近で機械的電気的共振が同時に起こっていると推測される。こ

こでポリマーフィルムには、ある程度のインダクタンス成分が含まれていると仮定して、等価的にインダクタンス成分を求めると次式が得られる [7]。

$$L = \frac{M}{{d_{31}}^2 Y^2 W^2} \tag{1-1}$$

ここで、L [H]：等価インダクタンス、M [kg]：質量、d_{31} [C/N]：圧電定数（長さ方向のひずみに対し厚さ方向に発生する電荷の比）、Y [Pa]：ヤング率、W [m]：試料の幅である。(1-1)式で表されるインダクタンス成分は、セラミックスに比べて圧電定数、ヤング率ともに非常に小さいので、圧電性ポリマーの場合インダクタンス成分は無視できないと考えられる。

圧電型吸遮音材料の基本構造は、圧電性ポリマーフィルムの両面にアルミ薄膜を蒸着し、両電極間を抵抗でつないだものである。圧電フィルムにより音の振動エネルギーは、一度電気エネルギーに変換された後ジュール熱になる。高周波（高音）の吸遮音には、ガラスウールやロックウールといった多孔質繊維材料が比較的有効であることが知られている [8]。しかし低周波の吸遮音には効果的でない。そこで低周波の遮音には一般に鉛板やコンクリートなどを用いているが、高い遮音効果を得るには、一定の厚さが必要であるため、防音材の質量が大きくなる問題がある。これに対して、振動エネルギーを電気エネルギーに変換する圧電フィルムの場合は材料自体の剛性をそれほど必要とせず、むしろ振動することで音のエネルギーを消費する。さらに圧電フィルムは、入射した音の一部をその整数倍の音に変換する効果（非線形効果）があることが知られている。つまり低周波音は圧電フィルムによって減衰されると同時に、一部は高周波音に変換される [9]。従って、多孔質繊維材料と組み合わせれば、低周波から高周波まで高い吸遮音効果が期待で

きる。Fig.1-5はこのような考え方のもとに、2枚の石膏ボードの間にロックウールとPVDFフィルム（面積：30×40 cm²、厚さ：30 μm、のもの2枚）を組み合わせて挟んだ防音壁であり、Fig.1-6はこの防音壁の小形残響箱による音響透過損失の実験結果である。ロックウールだけを挟んだ通常の防音壁に比べて、広い周波数域で約10 dB程度の非常に高い音響透過損失が得られている。また同じ厚さの非圧電性フィルムのPET（ポリエチレンテレフタレート）をPVDFの代わりに付加した場合は、このような大きな音響透過損失は発現しない。また抵抗とインダクタンスを接続したPVDFフィルムの垂直入射管での透過損失の周波数依存性を実験した結果、外部回路を接続したサンプルでは、オープンに比べ電気的共振周波数（本実験では100、150、200 Hz）においてそれぞれ約11 dBの透過損失が観測されている [10]。

1.4 有機ハイブリッド制振材料

有機ハイブリッド制振材料は高分子マトリックスと有機誘電体からなる高分子複合材料である。有機誘電体がモノドメイン構造を有するとき、有機圧電分散型制振材料となる。外部よりの機械振動、音響振動のエネルギーによる圧力により、分散された誘電体が歪み起電力を発生し、一つ一つの誘電体が微小な電池となり電流が流れて電気的損失を生じる。更に加えられた圧力が増大すると、通常のマイカ等を分散させた材料と同様な摩擦による機械的な損失が生じる。電気的損失は機械的損失に比較して数倍から数百倍と大きい。有機ハイブリッド材料が圧電セラミックスと導電性物質とともに高分子マトリックスに分散した制振材料に比べて有利な点は振動エネルギーの圧電体への伝達効率が大きく加工性が容易であることである。前節のPVDFフィ

ルムの粘弾性および音響実験から得られた、良好な制振および音響特性を発現するときの試料面積と抵抗、周波数の関係をTable 1-1に示した。Table 1-1から類推できるように試料面積（ドメインサイズ）の減少とともに最適抵抗は増大し、分散した有機誘電体のドメインサイズがミクロンオーダーやそれ以下の微小なサイズである場合、最適抵抗は急速に増大しコンパウンド自体の抵抗と同程度になり、導電性物質の添加を必要としない。PVDFフィルムに抵抗とインダクタンスの外部回路を接続することで、電気的共振周波数近傍において力学的、音響工学的に制振性能を向上できることを前節で述べたが、有機ハイブリッド材料はPVDFに共振回路を導入した系に機能的に類似していると考えられる。有機ハイブリッド制振材料の特徴は機械的損失tanδが大きいだけでなく音声などにより壁が振動して音が伝わる歪み10^{-6}以下の音響材料の使用範囲のレベルで効果を発揮する点である。

Fig.1-7に塩素化ポリエチレン（CPE）／N,N'ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（DBS）系有機ハイブリッド制振材料の損失係数の歪み振幅依存性を示した。Fig.1-7に示すように従来の高分子系制振材料は、この歪みレベルでは完全弾性体として作用し材料の損失係数はゼロになり材料の重量のみが遮音に寄与するようになる。Fig.1-7ではゲルを使用した内部摩擦型のゲルナックと比較した損失係数の歪み振幅依存性を示した。Fig.1-8はCPE/DBS系有機ハイブリッド制振材料の垂直入射吸音率をマイカ分散型のものと対比して示した。有機ハイブリッド制振材料はマイカ分散型に比較して、音響レベルの歪み領域でも効果が大きいことを示している。過去の測定例から分散成分として高分子圧電体粉末、高分子液晶、有機添加剤が制振特性を発現することが判明している。この中で、有機添加剤は適切な一

次構造を有するものを選択し、適切なマトリックスと成形加工条件を選ぶことによって高分子マトリックス内でモノドメイン構造を形成することが想定されるものである。高分子圧電体粉末としてはシアン化ビニリデン－酢酸ビニル共重合体粉末、高分子液晶としてベクトラがポリオレフィンマトリックス内で、有機添加剤としてフタル酸エステル系添加剤やスルフェンアミド系添加剤がポリ塩化ビニル系樹脂マトリックス内で極めて高い制振性を発現することが知られている [1] 。特に前出のCPE/DBS系複合材料はtanδが非常に高く、分子間相互作用や相溶性等の面からも機構の解明のための研究が報告されている [11] 。また、PVDF等の圧電高分子フィルムの両面に電極を設置した試料をオシロスコープに接続し、衝撃を与えると電圧が発生するので信号の変動が観測されるが、CPE/DBS系複合材料フィルムにおいても同様の測定を試みたところ、僅かながらパルス的な電圧変動が観測された。従って、この系においても圧電性が発現したと考えられた。

高い制振性を発現した有機低分子添加複合材料が圧電性を発現することから有機低分子がモノドメイン構造を形成していると考えられる。CPE/DZ系ハイブリッド材料において有機低分子の分散状態をSEMで観察した結果、加工条件の変化に伴うマトリックスと添加剤の相互作用のもとで種々の形態に分散しているが、極めて微細でシリンダー状の形態に分散している場合、比較的高い損失係数が得られている [12] 。この針状分散体の径が太くなると損失係数の値も低くなる。有機誘電体のこのような形状効果は針状磁性体のカーリングモデルと同様の現象である [13] 。

しかしながら、これらの有機ハイブリッド材料の中には経時で有機低分子添加剤が分離や結晶化し、安定性の悪いものも多いという問題点もあった。

そこで、経時安定性が良く、しかも広い温度範囲で高いtanδを発現する有機ハイブリッド材料の系も開発されており [14]、制振材料としての機構の解明、物性の評価などの研究が行われた。

1.5 本論文の目的と構成

本論文は全8章で構成される。

第1章「序論」では、研究の背景、従来の研究の概要、及び本研究の意義と各章の概要について述べた。

第2章「圧電・導電複合材料の制振特性に及ぼすポリマーマトリックスの弾性率の効果と交流電気特性」では、LDPE/PZT/CB系圧電・導電複合材料の対数減衰率を測定し、CB充填量、マトリックスの弾性率、周波数－位相特性との関連性について考察する。

第3章「圧電・導電複合材料の電気／力学／音響特性の関連性」では、Nylon6/$BaTiO_3$/CF系圧電・導電複合材料の交流電気特性、動的粘弾性、音響透過損失を測定し、圧電・導電制振効果においての関連性について考察する。

第4章「圧電・導電複合材料の動的力学挙動及び電気的特性」では、LDPE/$BaTiO_3$/CF系圧電・導電複合材料の直流導電特性、動的粘弾性（DMA）、誘電特性を測定し、マトリックスの緩和挙動、誘電挙動から制振機構を考察する。

第5章「アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の粘弾性挙動と安定性に及ぼす有機低分子添加剤の構造」では、アクリルゴムに4-4' thio-bis-3-methyl-6-tert-butylphenol（TMBP）とpentaerythritol tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-

hydroxyphenyl) propionate]（PTHP）といった化学構造の異なる有機低分子を添加し、有機ハイブリッド材料のDSC、DMA、FT-IR測定を行い、相溶性、分子間相互作用の面から制振機構と経時安定性を検討する。

第6章「選択的相溶型有機ハイブリッド材料の制振性能評価」では、アクリルゴム／塩素化ポリエチレン（CPE）のポリマーブレンドにN,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide（DBS）を添加した有機ハイブリッド材料の制振性能を評価し、相溶性の見地から最適な配合を検討する。

第7章「アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の動的粘弾性挙動に及ぼす炭素繊維充填効果」では、アクリルゴム／4-4' thio-bis-3-methyl-6-tert-butylphenol（AR/TMBP）有機ハイブリッド材料のDSC、DMA、FT-IR測定を行い、相溶性、分子間相互作用の面から制振機構を考察する。また、このハイブリッド材料に炭素繊維を充填し、更なる高性能な制振材料を検討する。

第8章「総括」では、本論文のまとめを行う。

参考文献

[1] 住田雅夫：ポリファイル、35、56（1998）

[2] 内野研二、石井孝明：日本セラミックス協会学術論文誌、96、3131（1991）

[3] 住田雅夫：日本接着協会誌、23、102 (1987)

[4] N.W.Hagood and A.V.Flotow: J.Sound and Vibration, 146, 243 (1991)

[5] 池田拓郎：圧電材料学の基礎、オーム社 (1984)

[6] 宮田清蔵、古川猛夫：強誘電ポリマー、70、共立出版 (1988)

[7] 住田雅夫：高分子、46、116（1997）

[8] 久我新一：建築用遮音材料、36、技術書院（1974）

[9] 住田雅夫：機能材料、15、12、CMC出版（1995）

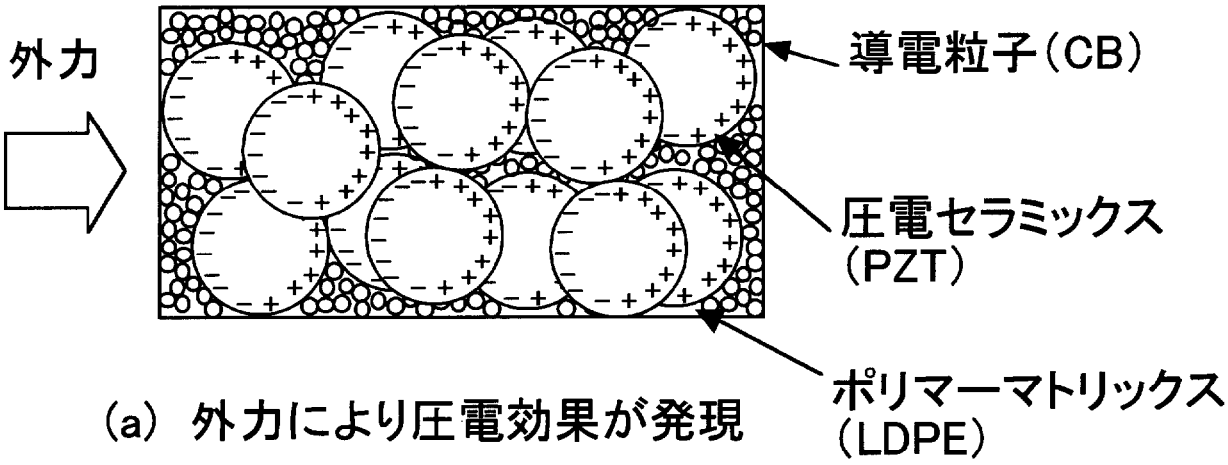
[10] 赤坂修一、住田雅夫、伊達宗広、徳島忠夫：第6回ポリマー材料フォーラムテキスト、165、高分子学会（1997）

[11] 井上清博、伊藤哲也、松崎生馬、金子核、黒本雅哲、住田雅夫：繊維学会誌、56、9、443（2001）

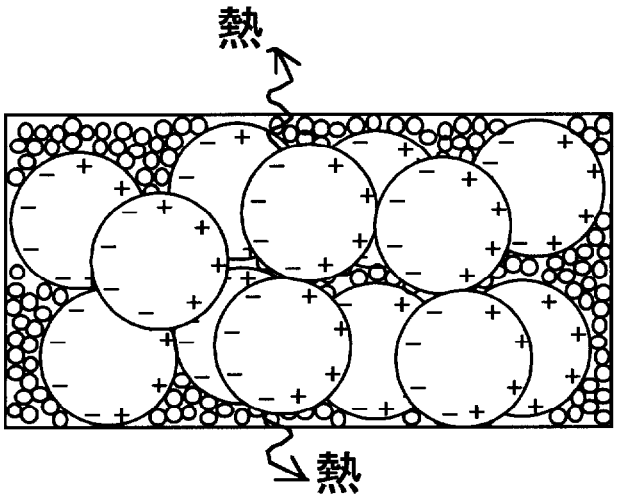
[12] 井上清博、伊藤哲也、三浦正、呉国章、黒本雅哲、住田雅夫：繊維学会誌、57、2、47（2001）

[13] 岩間義郎編：磁気工学講座　硬質磁性材料、丸善（1976）

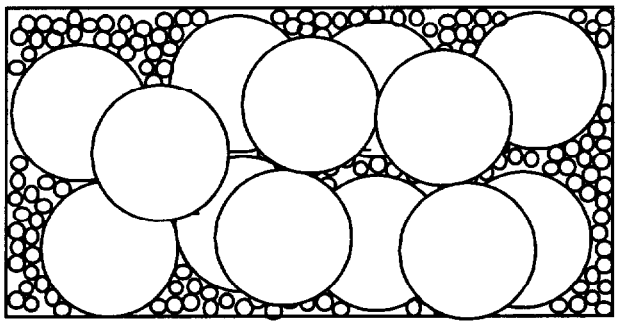
[14] 井上清博、伊藤哲也、三浦正、金子核、黒本雅哲、住田雅夫：繊維学会誌、74、1、63（2001）



(a) 外力により圧電効果が発現



(b) 導電鎖路に電流が流れてジュール熱が生ずる



(c) ジュール熱が消費されて振動が制止する

Fig.1-1 Damping mechanism of piezoelectric and electrical conductive particles filled polymeric composite.

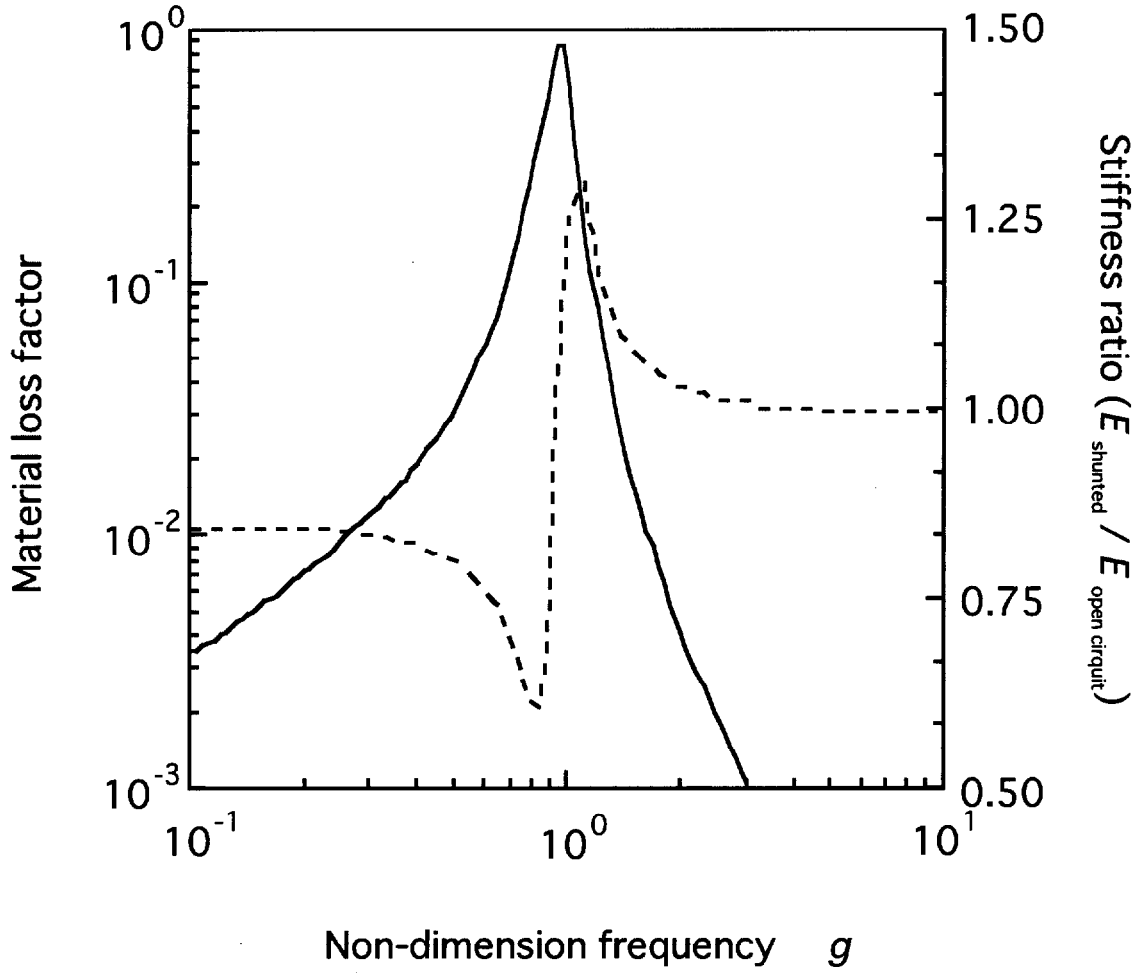


Fig.1-2 Effective material properties of a piezoelectric ceramic shunted by a resonant *LCR* circuit in the transverse mode of operation (k_{33} = 0.38) showing material loss factor (solid) and relative modulus (dash) .

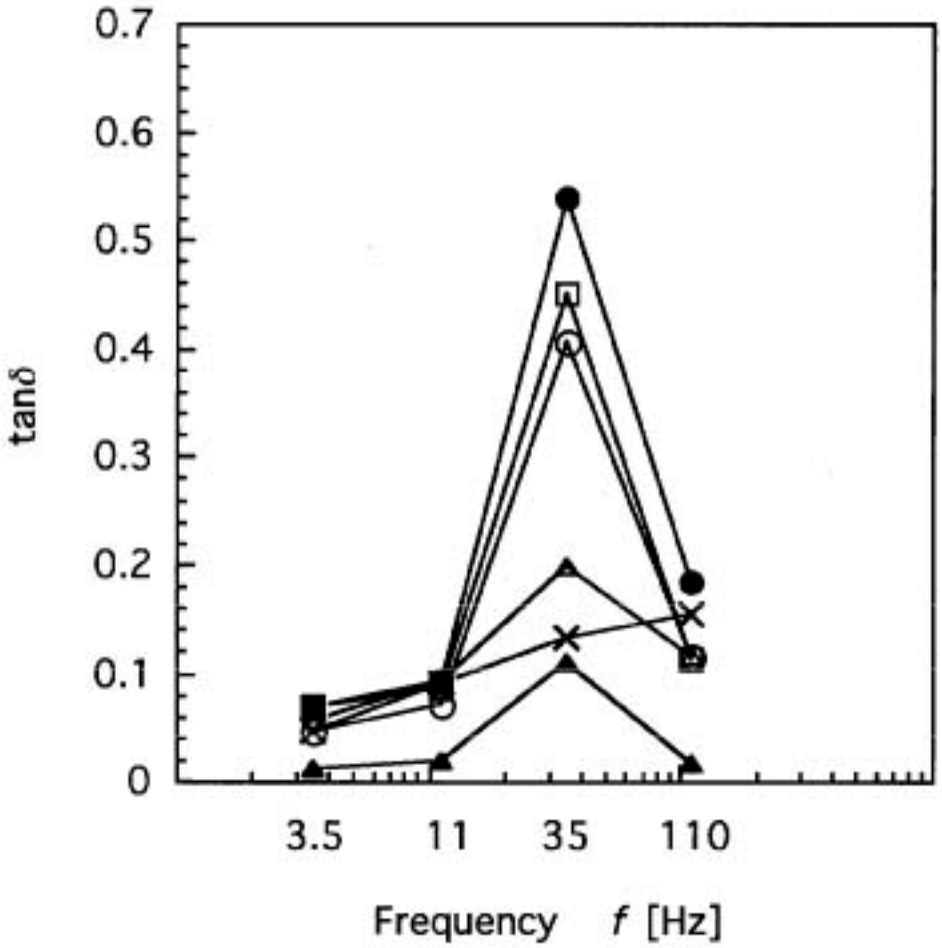


Fig.1-3 Sheet resistance of surfice electrode dependence of tanδ for PVDF film
× : 5×10^{6} Ω/□, ○: 1×10^{5} Ω/□,
△ : 5×10^{4} Ω/□, □: 5×10^{3} Ω/□,
● : 1×10^{2} Ω/□, ▲: 1×10^{0} Ω/□.

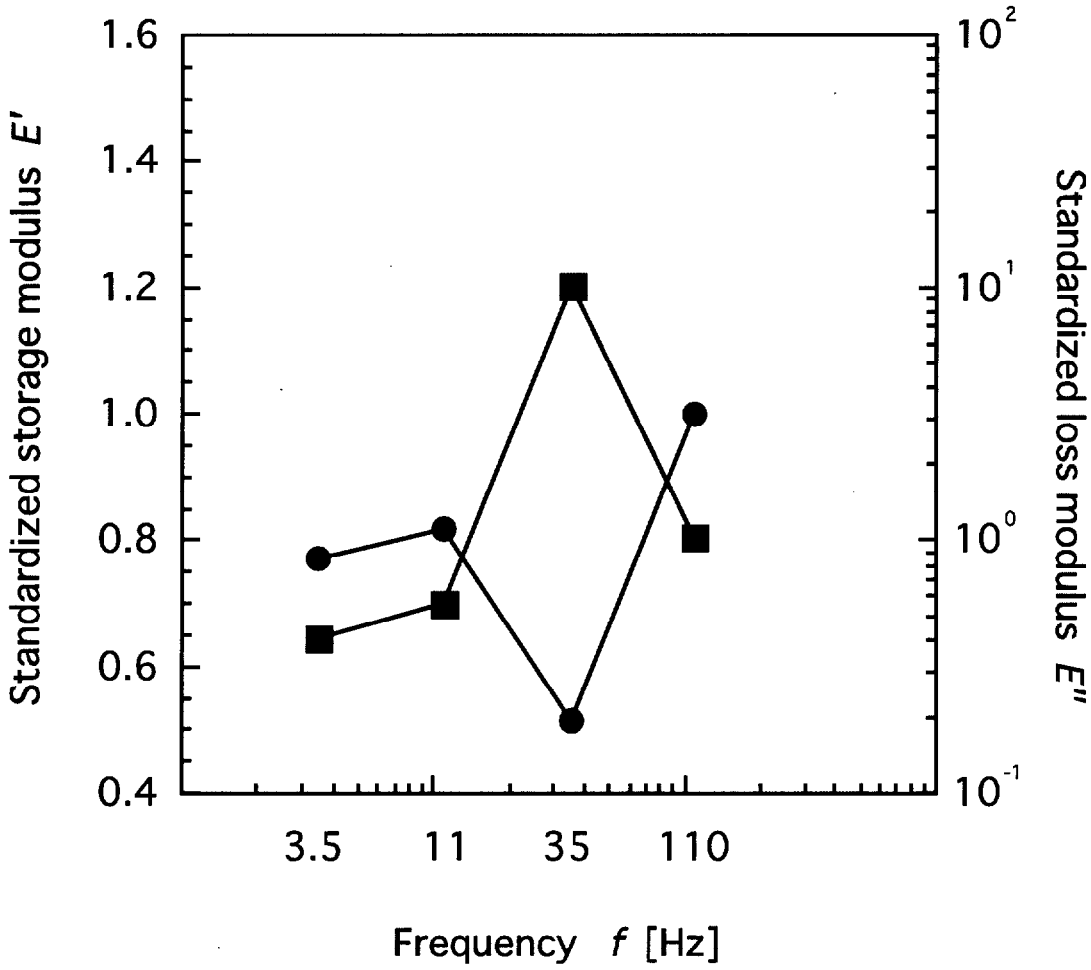


Fig.1-4 Frequency dependence of standardized modulus for PVDF film (●: *E*', ■: *E*").

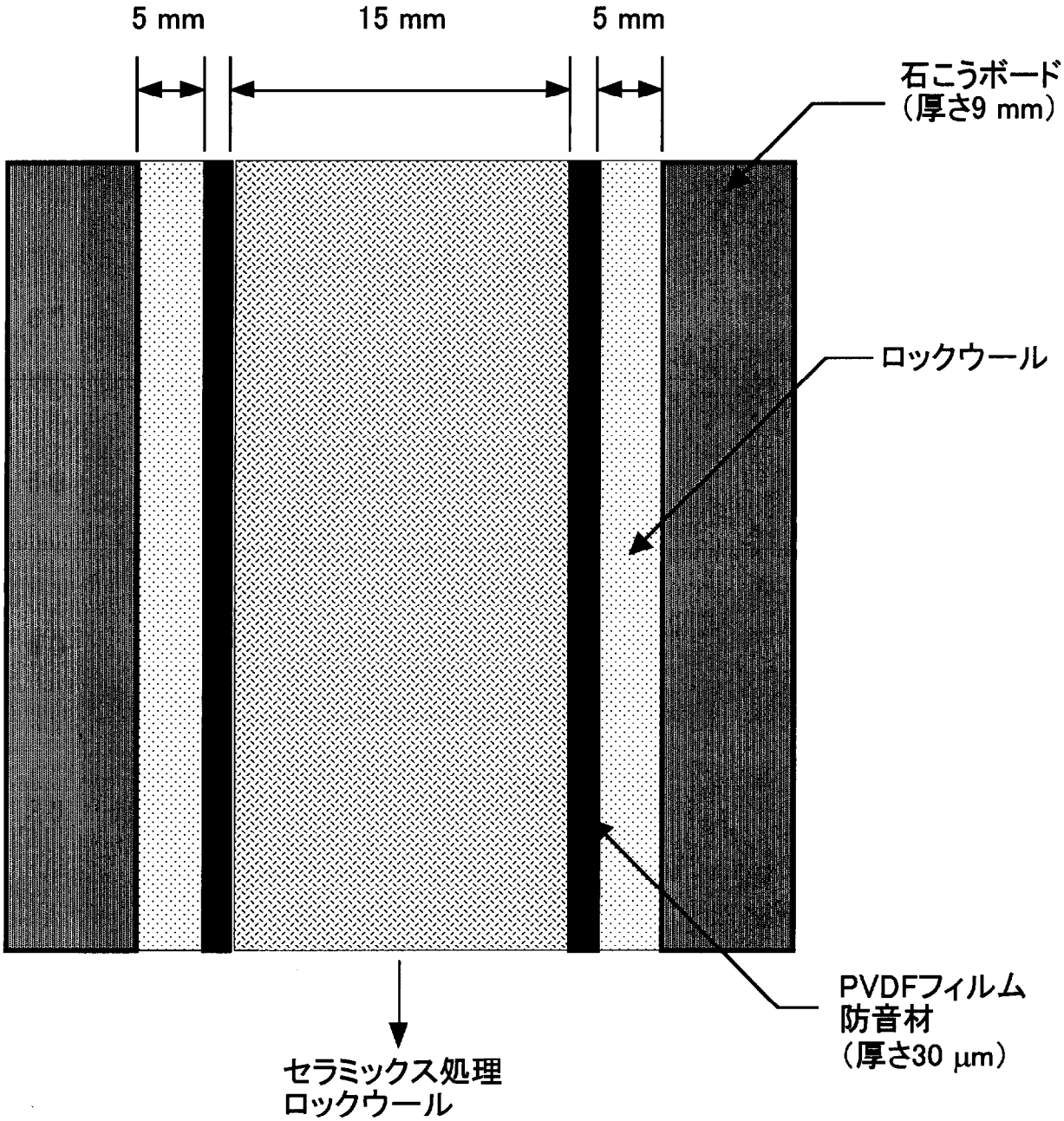


Fig.1-5 Construction of soundproof wall.

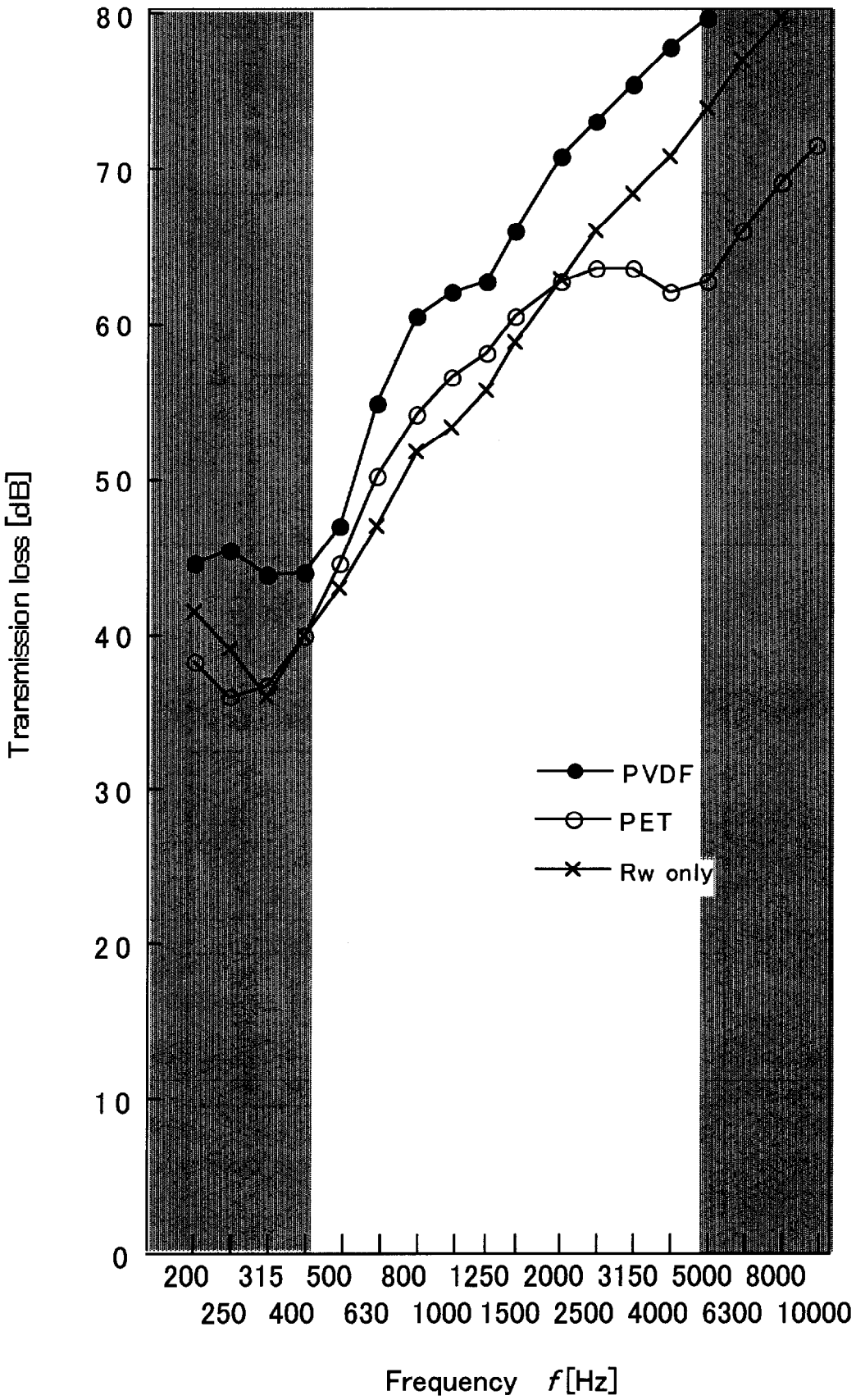
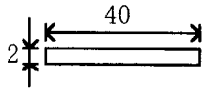
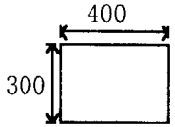
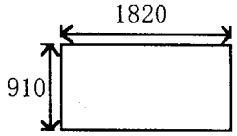


Fig.1-6 Transmission loss for soundproof construction.

Table 1-1 Resonant frequency and optimum resistance for PVDF films.

	共振周波数 $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$	キャパシタンス C	最適計算抵抗 $R_i C\omega = \frac{\sqrt{2}K_{ij}}{1+K_{ij}^2}$	実験値		最適計算抵抗 レジスタンス R_{0cal}
				表面電極抵抗	接続抵抗	
・バイブロン テストピース 	35 Hz	2.8×10^{-10} F	2.6×10^{6} Ω	0～10^5 Ω	100～200 Ω	1.5×10^{8} Ω
・小型残響箱・小シート 	250 Hz	4.2×10^{-7} F	240 Ω	7～50 Ω	0.1～0.2 Ω	1.4×10^{3} Ω
・残響室・3×6尺大シート 	3 KHz	5.8×10^{-6} F	0.25 Ω	5～25 Ω		9 Ω

$R_{0cal} = 1/(\omega C)$

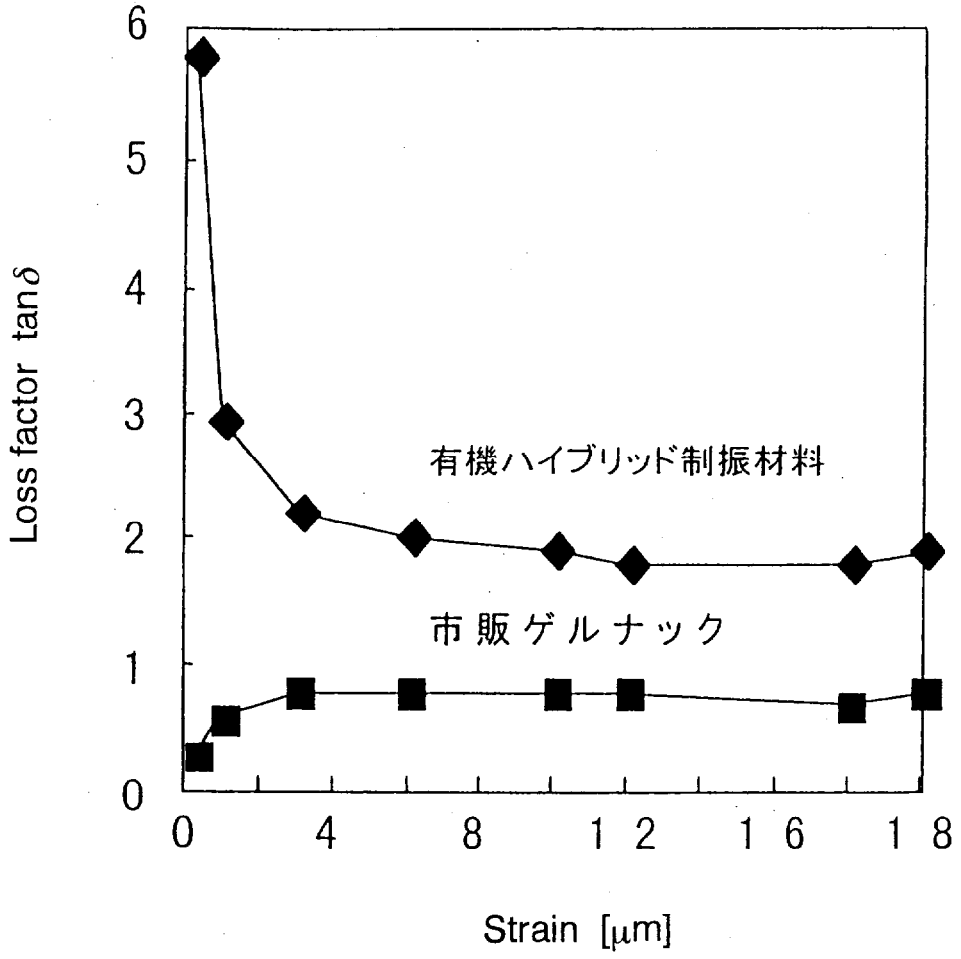


Fig.1-7 Strain dependence of tanδ for organic hybrid and gel damping materials. (length of samples = 10 μm)

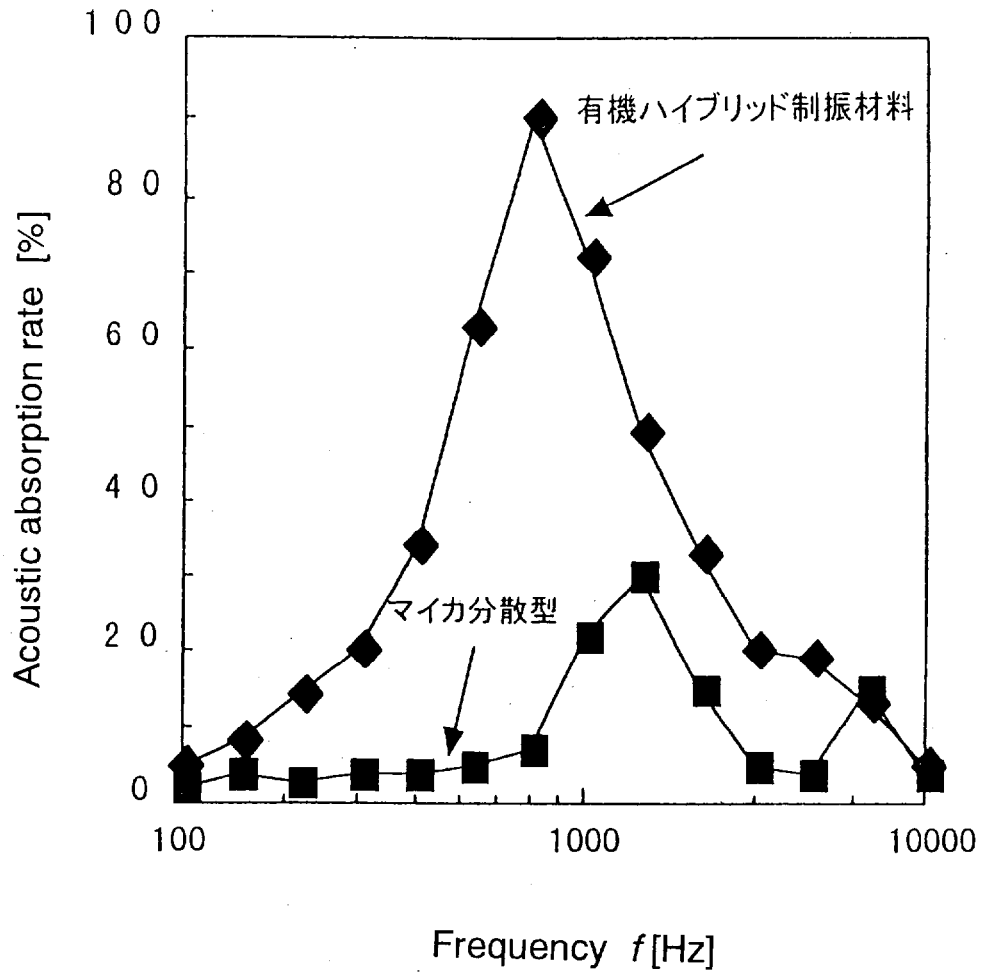


Fig.1-8 Absorption of normal acoustic incident for organic hybrid and mica dispersed damping materials.

第2章「圧電・導電複合材料の制振特性に及ぼすポリマーマトリックスの弾性率の効果と交流電気特性」

第2章　圧電・導電複合材料の制振特性に及ぼすポリマーマトリックスの弾性率の効果と交流電気特性

2.1　緒言

本章では、高分子のマトリックスに圧電セラミックスの粉末と導電微粒子を分散させた機能性複合材料、すなわち、圧電・導電複合材料を用いてその制振効果を調べる。

圧電・導電複合材料では、圧電・導電制振機構による振動減衰だけでなくマトリックスの力学的粘弾性による振動減衰も生じている。すなわち、本材料の制振機構は圧電・導電制振機構と力学的粘弾性機構の総合作用である。本研究では圧電・導電複合材料の制振特性に及ぼす複合材料の弾性率の影響を調べることを目的とし、減衰特性と弾性特性の実験を行った。また、圧電・導電制振効果と交流電気特性との関係について検討した。

2.2　実験

2.2.1　材料

ポリマーマトリックスは低密度ポリエチレン（LDPE：東ソー（株））を用いた。LDPEは3種類用意し、そのメルトインデックス（*MI*）はそれぞれ、*MI* = 0.6（ペトロセン175），1.6（ペトロセン360），8.0（ペトロセン342）であった。導電粒子はカーボンブラック（CB：東海カーボン（株）、Seast300）を用いた。圧電粒子はジルコンチタン酸鉛（PZT：富士チタン工業、PE-60A）を用いた。圧電粒子の粒子径は1 μmとした。圧電粒子の体積分率は40 vol.%で一定とした。導電粒子の充填量により複合材料の導電率を

節した。材料の密度と弾性率をTable 2-1に示す。

2.2.2 試料の作製

試料の混練はミキシングローラーを使用し、160℃の温度で20分間行った。試料の成形はホットプレスを使用し、温度160℃、圧力18 MPaで行った。プレスの時間は予熱10分、脱気1分、保持10分とした。加熱プレス終了後、室温で加圧しながら徐冷した。以上の方法により厚さ0.5 mmのフィルムを作製した。

2.2.3 直流導電率の測定

試料の厚さ方向の導電率を測定した。測定系の概略図をFig.2-1に示す。電源電圧は500 Vとした。試料とピコアンメータ（KEITHLEY、Model 487）を直列に接続して試料の抵抗値を直接測定した。また、銅製の電極と試料が良好に接触するように、接触面に導電性銀ペースト（ドータイト：藤倉化成、D-550）を塗布した。測定した抵抗値から導電率を算出した。計算式は(2.1)式で表される。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{t}{SR} \tag{2.1}$$

ここで、σ [S/cm]：導電率、ρ [Ω・cm]：体積抵抗率、t [cm]：試料の厚さ、S [cm^2]：電極接触面積、R [Ω]：抵抗値である。

2.2.4 対数減衰率の測定

対数減衰率を指標とした制振特性の測定を行った。測定は片持ち梁試験装置を用い、室温で行った。制振特性の測定系をFig.2-2に示す。試料の大きさは50 mm×10 mm×0.5 mmとした。試料を片持ち梁とする際、固有振動数が50 Hzとなる様、梁長を調節した。パルス駆動モータにより片持ち梁試料に振動を与えた。試料の振動を非接触型変位センサ（KAMAN KD-2300）で検出した。

片持ち梁は1自由度振動系と等価に考えることが出来る [1]。片持ち梁と1自由度振動系をFig.2-3に示す。1自由度振動系に打撃振動を加えたとき減衰振動を生じたとする。これにより減衰振動波形が得られる。減衰振動波形の概略図をFig.2-4に示す。減衰曲線の包絡線は(2.2)式で表される。

$$X = X_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{2.2}$$

包絡線は実際に検出された減衰振動波形の振幅の極大値を結び、最小自乗法で近似したものである。包絡線から減衰時定数τ [s]を求めた。減衰時定数は振動の初期振幅が包絡線上で1/eになるまでの時間である [2]。減衰時定数より対数減衰率Δを算出した。関係式は(2.3)式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta &= \ln\left|\frac{X_i}{X_{i+1}}\right| \\ &= \ln\left|\frac{X_0}{X_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{f_0}\right)}\right| \\ &= \frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{f_0}\end{aligned} \tag{2.3}$$

ここで、X [m]：振幅、X_0 [m]：初期振幅、X_i [m]：i番目の極大値の振幅、t [s]：時間、f_0 [Hz]：固有振動数（共振周波数）である。

2.2.5 弾性率の測定

試料の長さ方向の引張り弾性率（ヤング率）E' [Pa]を測定した。動的粘弾性試験器（東洋精機：レオログラフ　Model S-1）を用いて測定した。測定振動数は10 Hzとした。試料の大きさは25 mm×5 mm×0.5 mmとした。測定は室温で行った。

2.2.6 交流電気特性の測定

試料の厚さ方向の周波数変化に対する交流電気特性を測定した。インピーダンスアナライザ（Hewlett Packard-4194A LF Impedance Analyzer）を用いて測定した。測定周波数は10 Hz～13 MHzとした。測定は室温で行った。

2.3 結果及び考察

2.3.1 制振性能に及ぼす複合材料の導電率の効果

Fig.2-5にLDPE（MI = 0.6）／PZT／CB系試料のCB体積分率に対する導電率を示す。試料の導電率はCB体積分率によって大きく変化し、導電率が急激に増大し始める体積分率（パーコレーションスレッショルド）が存在する。本試料のパーコレーションスレッショルドは約7 vol.%であった。

Fig.2-6にLDPE（MI = 0.6）／PZT／CB系試料のCB体積分率に対する対数減衰率を示す。対数減衰率が最大値をとるCB体積分率はパーコレーションスレッショルドの近傍にあり、試料の導電率が最大と最小の中間的な値

すなわち約10^{-8} S/cmをとっているときであることが分かる。このように減衰効果の最も大きいCB体積分率は複合材料の導電率があまり高くないところであることが分かる。これはCBが網目構造になり始めているが、全体的には導体回路が完全にはできていない状態で、複合材料の内部、つまり圧電粒子の周囲でCBが部分的に適度な導電率の回路を形成しているためであろうと考えられる [3]。CB体積分率が12 vol.%になると対数減衰率が極小値と同程度となっている。複合材料中の導電鎖路が多くなると導電率が上昇し、ある一定値で飽和する。従って圧電粒子が電気回路的に短絡状態に近くなり圧電・導電制振効果が現れないことを意味している。CB体積分率が4 vol.%以下のときは圧電粒子が電気回路的に開放状態であるので、圧電・導電制振効果が現れていないことがわかる。この様な電気的に絶縁の範囲においては、CB体積分率に伴って対数減衰率が減少する。これは、粘弾性を示すLDPEの体積分率が減少し、粘弾性を示さないCBの体積分率が増加するので全体の体積減衰率が低下したためと考えられる [4]。

2.3.2 制振性能に及ぼすマトリックスの弾性率の効果

圧電・導電複合材料で得られる制振性能は、圧電・導電制振機構によるもの（α）と高分子粘弾性および粒子間内部摩擦機構によるもの（β）との総合作用である [5]。そこで、Fig.2-6の制振機構を両者に分離する。対数減衰率のピーク値（γ）は試料全体の制振性能である。グラフ上で圧電・導電制振効果の生じていない点同士にベースラインを引いた。ピークからの垂線とベースラインの交差点から上方が（α）圧電・導電制振機構、下方が（β）高分子粘弾性および粒子間内部摩擦機構による効果であるとした。

Fig.2-7にLDPE／PZT／CB系試料の弾性率に対する圧電・導電制振機構による制振性能（α）、高分子粘弾性および粒子間内部摩擦機構による制振性能（β）、全体の制振性能（γ）を示す。グラフ上の直線はそれぞれ1次近似を行ったものである。*MI*の数値が小さいポリマーほどその弾性率は高い。ポリマーマトリックスの弾性率に伴って複合材料の弾性率も増加することは自明である。

圧電・導電制振機構による制振性能（α）は弾性率が増加するにつれて増加した。高分子粘弾性および粒子間内部摩擦機構による制振性能（β）は弾性率が増加するにつれて減少した。

振動エネルギーの伝達効率すなわち音響インピーダンスマッチングを考えると、圧電粒子／ポリマーマトリックスの弾性率比が小さいほど制振性能に有効となる。これはマトリックスと圧電粒子の音響インピーダンスマッチングが良好ならば、振動エネルギーがマトリックスから圧電粒子へ良好に伝達するので、圧電粒子に発生する電荷が多くなり圧電・導電制振効果が大きくなるということを意味している。Fig.2-7においてマトリックスの弾性率の増加、すなわちPZT／LDPEの音響インピーダンスがマッチングするに伴い圧電・導電制振機構による制振性能（α）が増加している。この結果は理論と一致している。

複合材料の全体の制振性能（γ）は弾性率が増加するにつれて緩やかに増加した。この傾向は（α）の増大する勾配が（β）の減少する勾配より大きく現れていることから明白である。

2.3.3　交流電気特性と電気的等価回路

Table 2-2にLDPE（$MI = 0.6$）／PZT／CB試料のCB体積分率をパラメータとした50 Hzにおけるアドミタンスの位相角を示す。50 Hzは対数減衰率測定で採用した片持ち梁試料の固有振動数である。

Fig.2-8(a)にLDPE（$MI = 0.6$）／PZT／CB（7.75 vol.%）試料のアドミタンス（$|Y|$）－位相（θ）特性を示す。Fig.2-8(b)に同試料のインピーダンス（$|Z|$）－位相（θ）特性を示す。両特性図より本試料は抵抗（R）と静電容量（C）の並列回路の特性と酷似していることが分かる。Fig.2-9にこの試料の仮想的な等価回路を示す。圧電体は振動により交流電圧を発生し、その振動数（角周波数）をω [rad/s]としてCBの導体回路による抵抗R [Ω]を通してエネルギーを散逸させる。Fig.2-9の仮想等価回路におけるRで発生するジュール熱 P [J]は(2.4)式で表される。

$$
\begin{aligned}
P = VI &= \frac{V^2}{R} \\
&= \frac{1}{R}\left(V_0 \frac{R}{|Z|}\right)^2 \\
&= \frac{{V_0}^2}{R + \dfrac{1}{\omega^2 C^2 R}} \\
&\leq \frac{{V_0}^2}{2R}
\end{aligned}
\tag{2.4}
$$

ここで、V [V]：抵抗Rに印加される電圧、I [A]：抵抗Rに流れる電流、$|Z|$ [Ω]：回路のインピーダンスの絶対値、V_0 [V]：電源電圧、C [F]：静電容量である。(2.4)式において等号が成り立つときは$R = 1/\omega C$のときである。すなわち回路のインピーダンスマッチングがとれているときにPが最大値を示す。インピーダンスマッチング時の位相角θ [deg]は複素平面上でθ =45 degで

ある。従って、試料の固有振動数において位相角が45 degのものが最大の制振効率を持つということが分かる。Table 2-2よりLDPE（$MI = 0.6$）マトリックスを用いた系では、CB体積分率が7.75 vol.%の試料がほぼ最大効率をもたらすと考えられる。Fig.2-8(a), (b)においては本試料における固有振動数50 Hzでそれぞれ$|Y|$に対し48.7 deg、$|Z|$に対し−46.0 degとなっている。なお、位相角の符号の割り振りは並列回路によるものである。また、これはFig.2-6における対数減衰率のピークに対応するCB体積分率とほぼ一致している。

2.4 結論

圧電・導電複合材料の制振効果および弾性率はマトリックスの弾性率を変化させることにより制御することができることが分かった。圧電・導電複合材料の制振特性を圧電・導電制振機構による制振性能と高分子粘弾性および粒子間内部摩擦機構による制振性能に分離した。その結果、弾性率の増加に伴い圧電・導電制振機構による制振性能は増加し、高分子粘弾性および粒子間内部摩擦機構による制振性能は低下した。交流電気特性により、固有振動数における圧電・導電制振効果が最大効率をもたらす材料を推定できることが分かった。

参考文献

[1] 片岡眞澄、五百井俊宏、「振動工学の基礎」、コロナ社（1993）

[2] S. Timoshenko, "VIBRATION PROBLEMS IN ENGINEERING", 3rd., D. Van Nostrand Inc. (1955)、谷下市松、渡辺茂訳、「工業振動学」、東京図書（1956）

[3] M. Sumita, H. Gohda, S. Asai, K. Miyasaka, A. Furuta, Y. Suzuki and K. Uchino, Macromol. Chem., Rapid Commun., 12, 657 (1991)

[4] フィラー研究会編、「フィラーと先端複合材料」（1994）

[5] 稲葉利晴、木戸口晃、伊藤秀伸、浅井茂雄、住田雅夫：日本ゴム協会誌、67、564（1994）

Table 2-1 The density and the elastic modulus of materials.

	密度 [g/cm^3]	弾性率 [GPa]
LDPE *MI*=0.6	0.922	0.4146
LDPE *MI*=1.6	0.920	0.3370
LDPE *MI*=8.0	0.919	0.3156
PZT	7.5	81
Seast300	1.8	10 *)

*) ：黒鉛の値

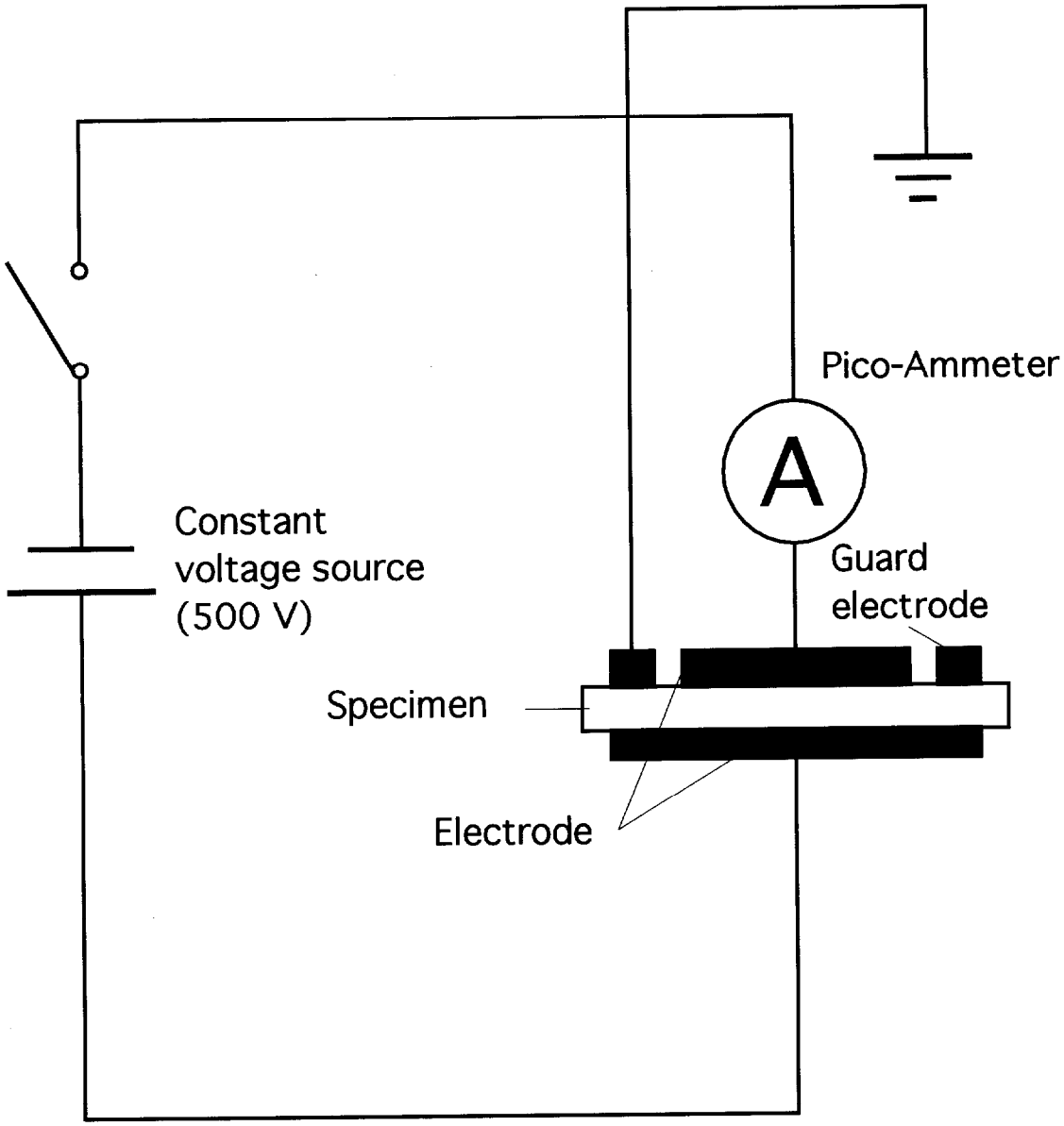


Fig.2-1 The measurement system of electrical conductivity.

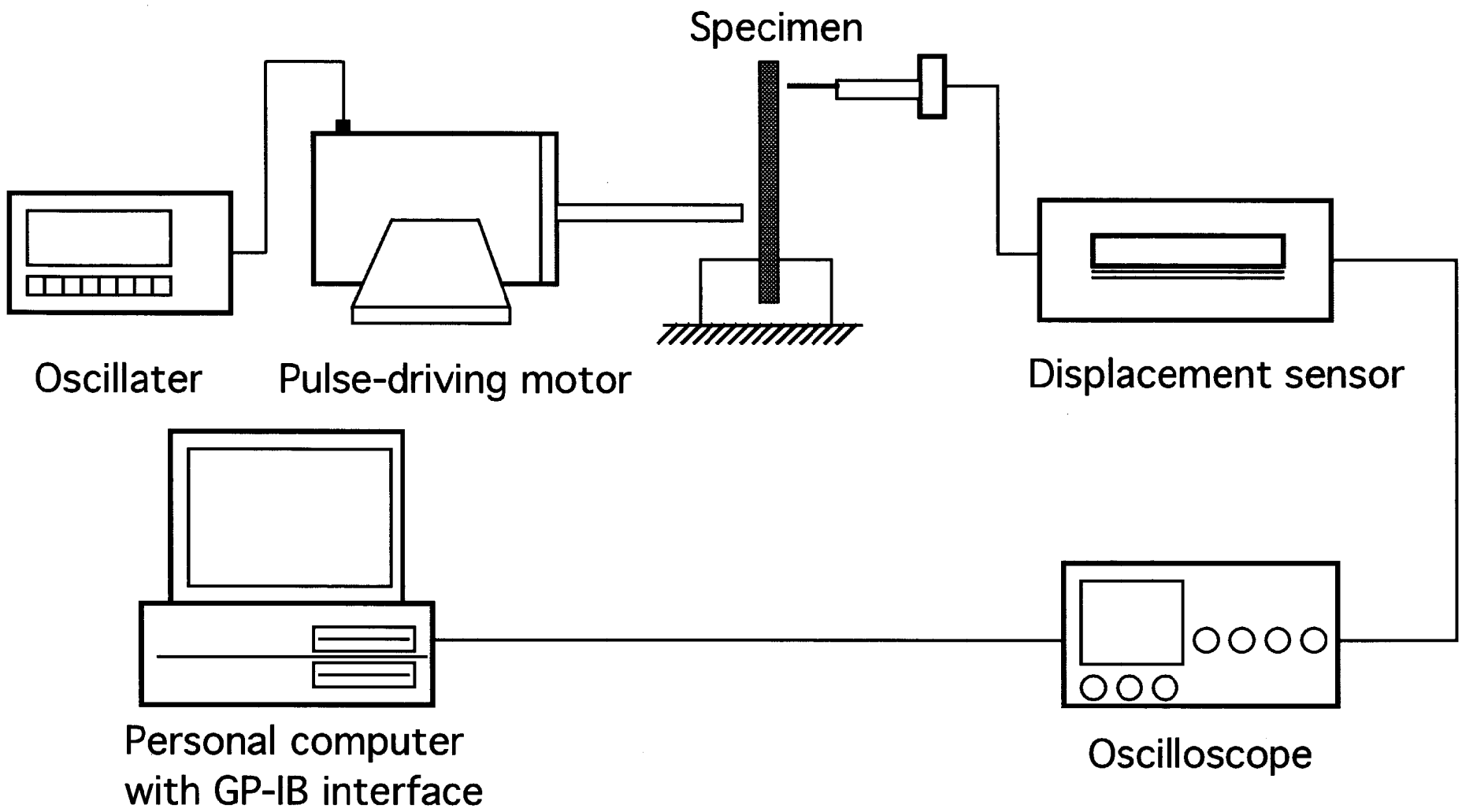
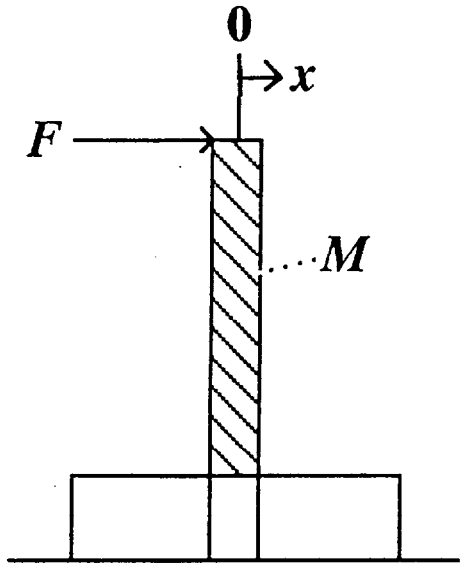


Fig.2-2 The measurement system of damping properties.



Cantilever

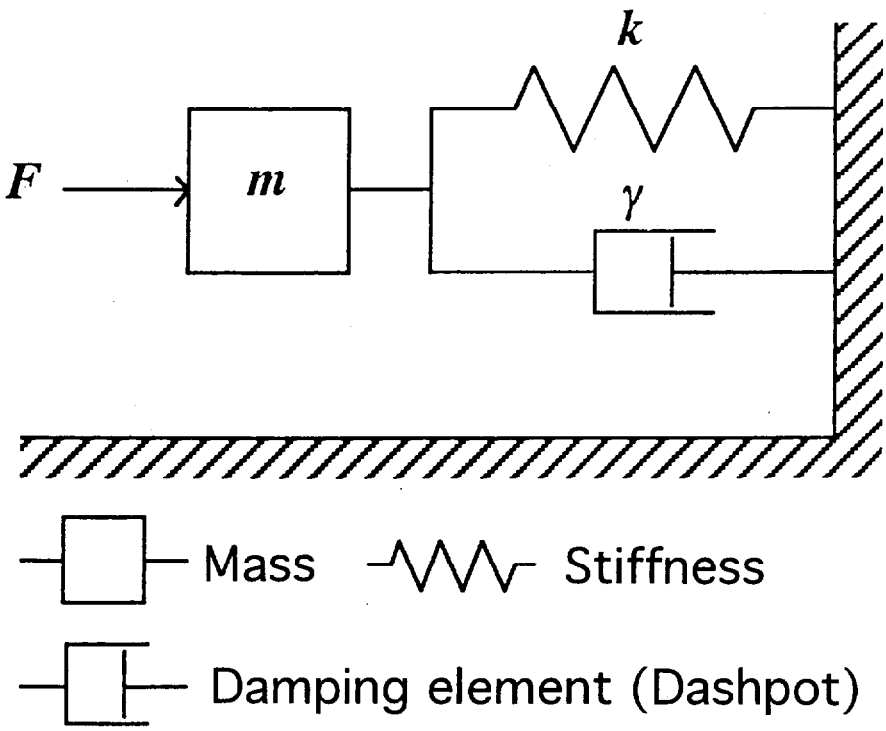


Fig.2-3 Cantilever and mechanical resonance model of 1 degree of freedom.

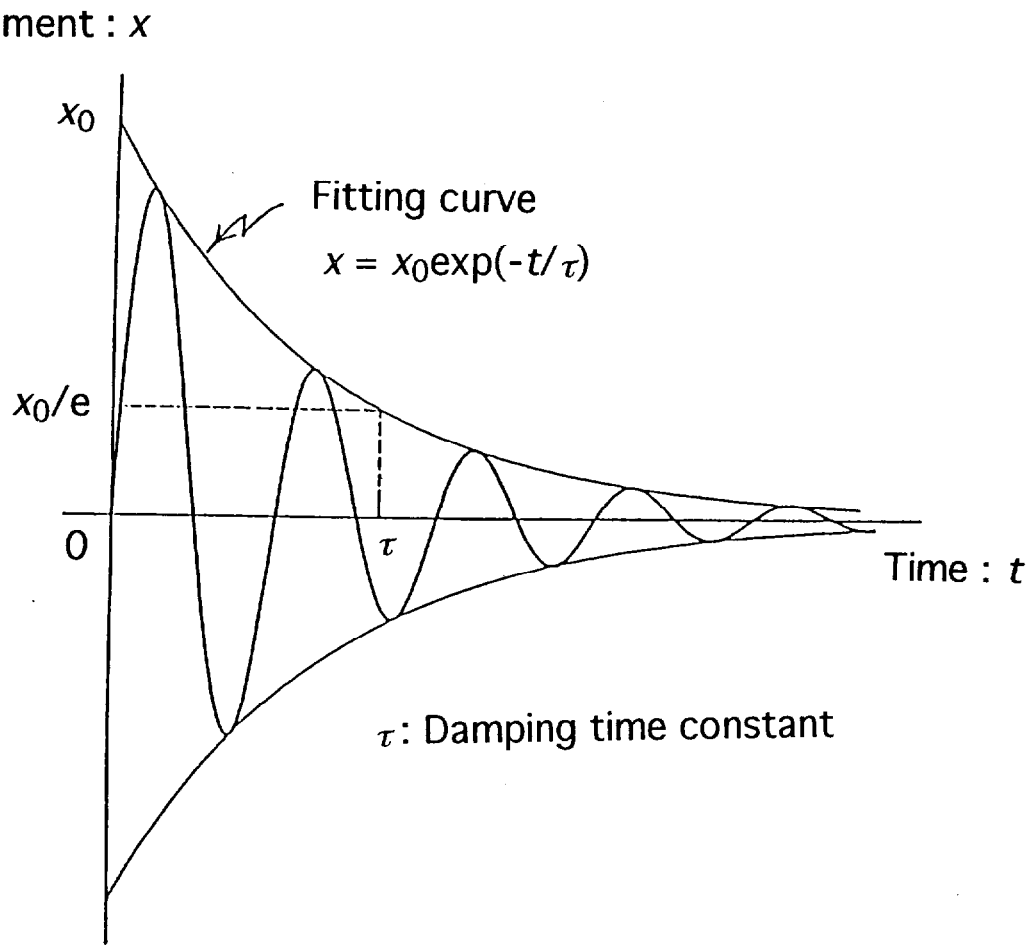


Fig.2-4 Damping curve and damping time constant.

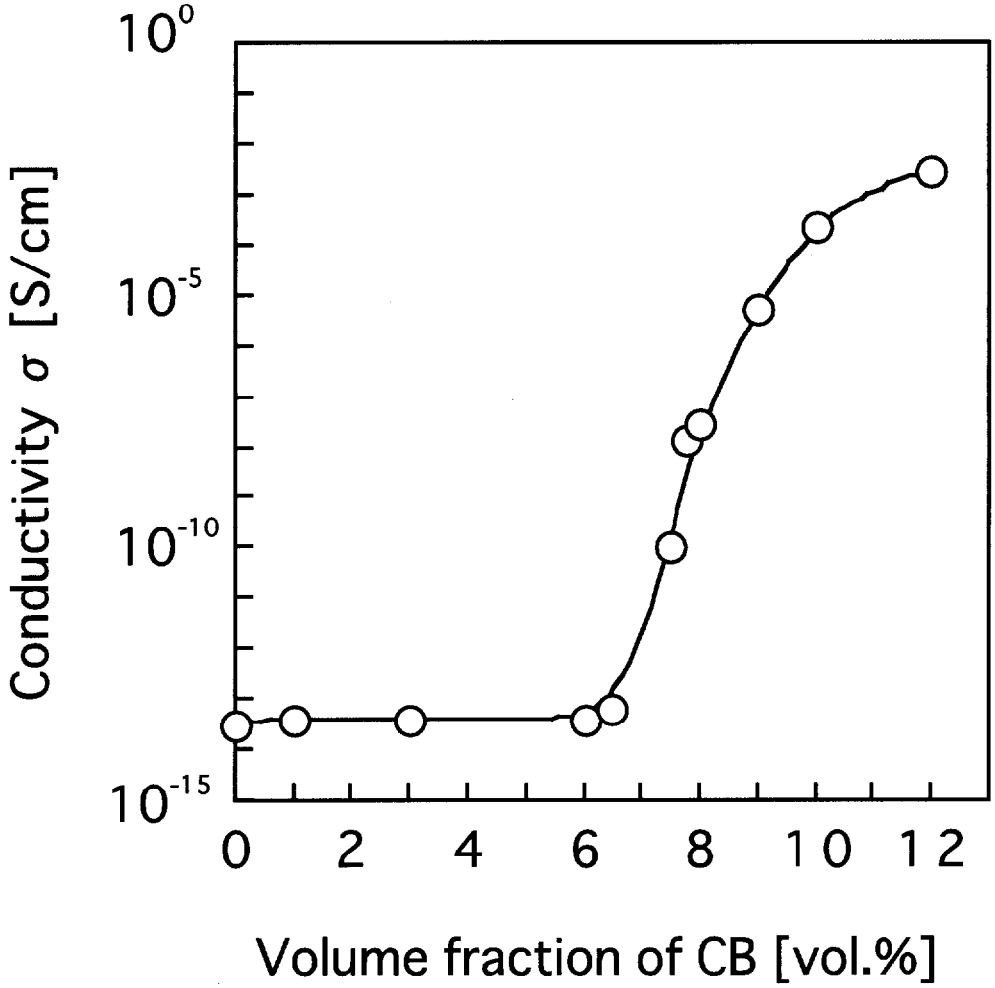


Fig.2-5 The relationship between the volume percentage of CB and conductivity in LDPE (*MI* = 0.6) / PZT/CB composite.

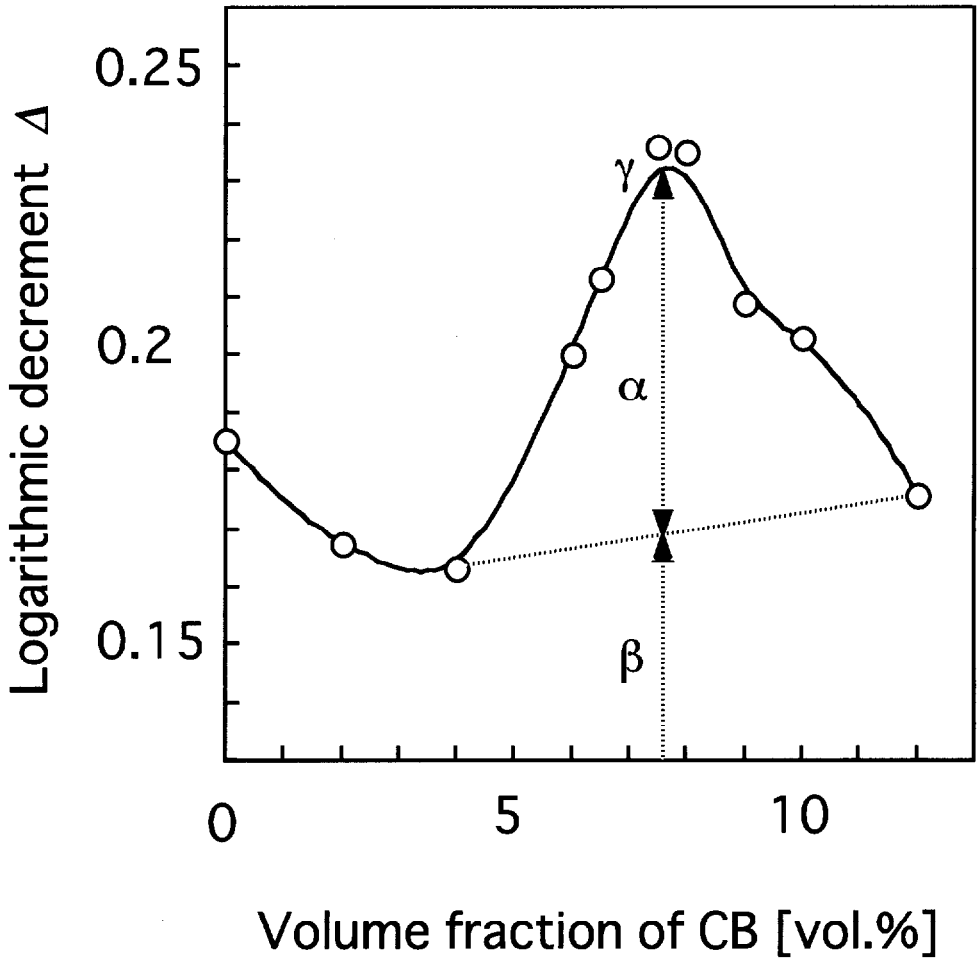


Fig.2-6 The relationships betweenin the volume fraction of CB and the logarithmic decrement in LDPE (*MI*=0.6)/PZT/CB composite.

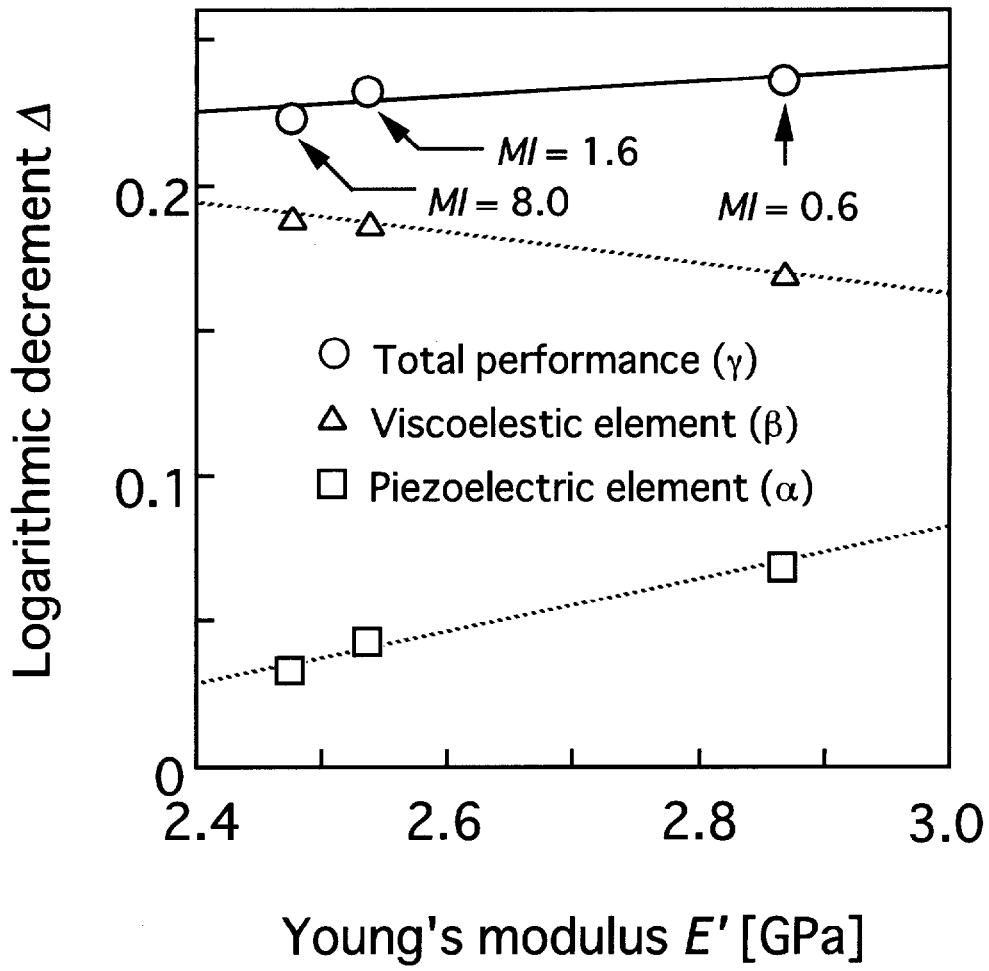


Fig.2-7 The relationship betweenin the Young's modulus and the logarithmic decrement due to piezoelectric and viscoelastic damping mechanism in LDPE /PZT/CB composite.

Table 2-2 Phase angle of admittance for LDPE (*MI* = 0.6) / PZT / CB composite at 50 Hz.

Volume fraction of CB [vol.%]	Phase angle θ [deg]
6.5	-
7.0	-
7.5	74.8
7.75	48.7
8.5	13.5
9.0	7.7

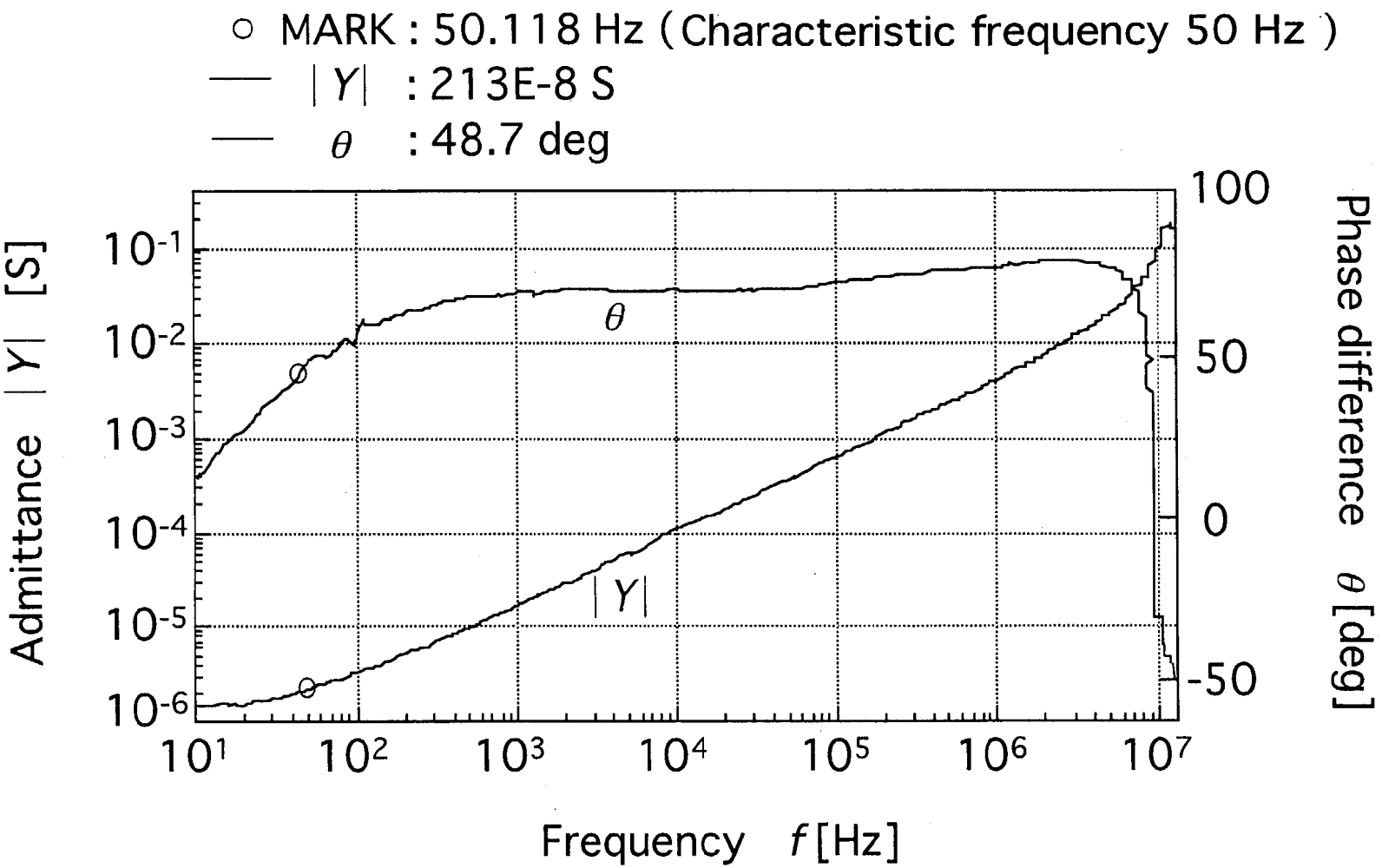


Fig.2-8 (a) **$|Y|$ - θ property of LDPE (MI = 0.6) /PZT/CB (7.75 vol.%) composite specimen.**

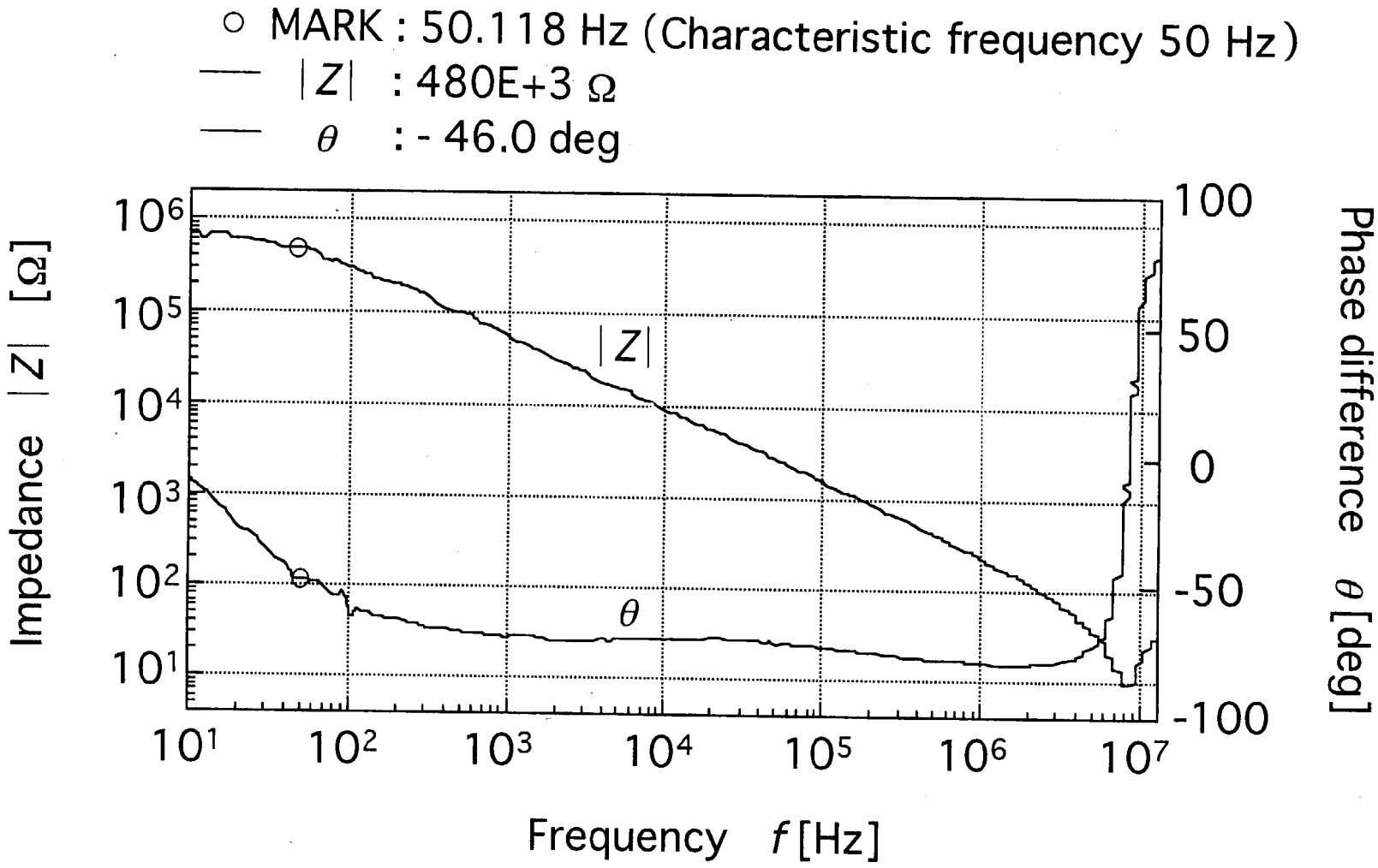


Fig.2-8 (b) **|Z| - θ property of LDPE (*MI* = 0.6) /PZT/CB (7.75 vol.%) composite specimen.**

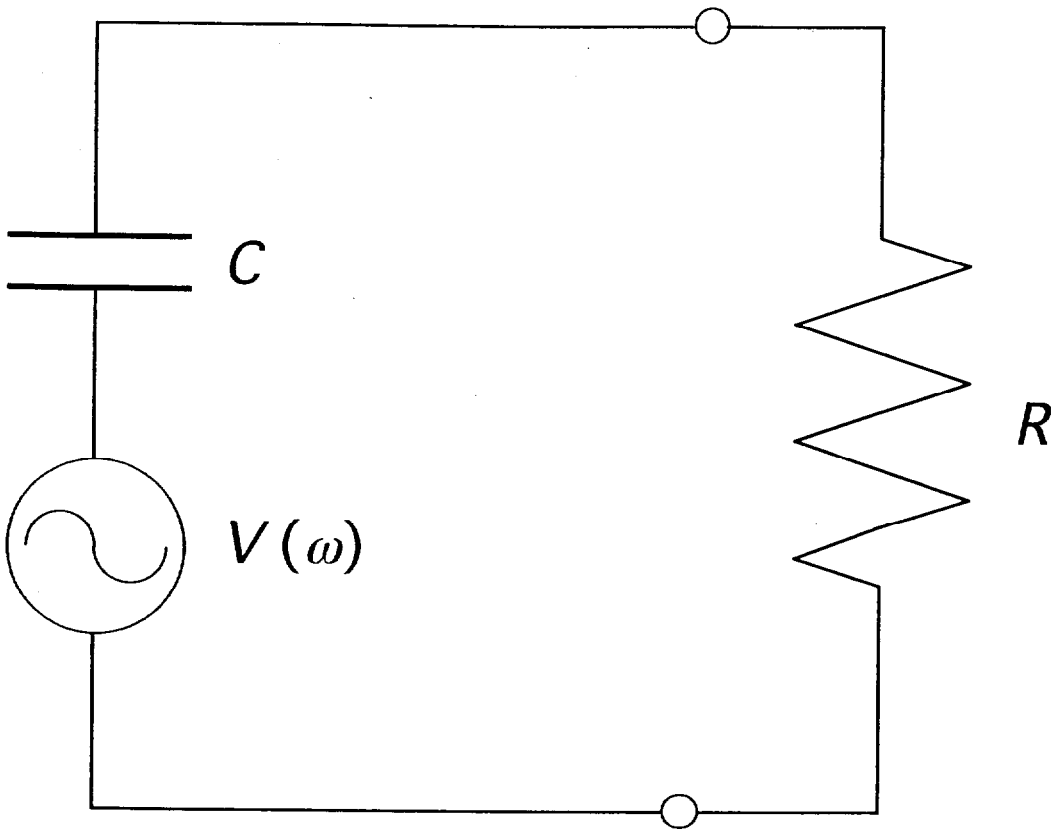


Fig.2-9 An electric equivalent circuit of specimens.

第3章「圧電・導電複合材料の電気／力学／音響特性の関連性」

第3章　圧電・導電複合材料の電気／力学／音響特性の関連性

3.1　緒言

本章では圧電・導電複合材料の電気的、力学的、音響工学的特性がそれぞれの印加振動エネルギーに対し、その周波数によって関係していることを立証する。また、圧電・導電複合材料として系の組み合わせを考え、将来の応用に役立てることも目的とした。第2章では圧電セラミックス粒子にPZTを用いていたが、成分のひとつであるPbは生体に有害であるので、比較的害の少ない$BaTiO_3$を選択した。導電粒子にミクロンオーダーのカーボンファイバを選択することにより、粒子状のCBより少量で導電複合材料が作製可能となった [1]。

3.2　実験

3.2.1　材料

マトリックスにはナイロン6（Nylon6：東レ（株）CM1007）を用いた。圧電セラミックス粉末フィラーとしてチタン酸バリウム（$BaTiO_3$：共立セラミックスマテリアル（株）KYORX BT-HD9DX）を用いた。$BaTiO_3$は粉末化する前に分極処理を施してはいないが、平均粒子径は0.7 μmであり、強誘電体としての分域より充分小さいのでほとんどの粒子はモノドメイン構造で自発分極しているとみなせる [2]。導電粒子として気相成長炭素繊維（CF：昭和電工（株）VGCF）を用いた。CFの平均直径は0.1 μm、平均長は10 μmである。

3.2.2 試料の作製

試料の作製には、まずスクリュー混練機を用いた。混練温度を230℃とし、約10分間混練した。この混合物をホットプレスにより、予熱10分間、脱気1分間、圧力20 MPaで加圧10分間を施した。プレス温度は230℃に設定した。加熱プレス終了後、室温で加圧しながら徐冷して厚さ約1 mmのフィルム状に成形し、測定試料とした。複合材料中の$BaTiO_3$の充填量は40 vol.%で一定とし、CFの充填量は各試料ごとに振り分けた。

3.2.3 直流導電率の測定

フィルムの厚さ方向の導電率を測定した。測定系の概略図をFig.3-1に示す。電源及びピコアンメータは第2章のFig.2-1と同様の装置を用いた。測定試料は、まず両表面に導電性銀ペースト（ドータイト：藤倉化成（株）D-550）を塗布して表面電極を形成した。表面電極は15 mm×15 mmとした。次に表面電極と等面積の銅箔を接触させ、更に全体をスライドガラスで挟んで試料と銅箔を密着させ、測定用セルを作製した。この測定用セルを測定系に直列に接続して試料の導電率を直接測定した。測定用セルをアルミニウムチェンバ内に設置して測定系に接続し、室温で測定を行った。

3.2.4 交流電気特性の測定

試料の厚さ方向の周波数変化に対する交流電気特性を測定した。インピーダンスアナライザ（Hewlett Packard-4192A LF Impedance Analyzer）を用いて測定した。測定周波数範囲は5 Hz～13 MHzで、測定点は1/3オクターブ毎とした。測定は室温で行った。測定試料は、導電率測定用と同様な測定用

セルを作製し、金属製のチェンバ内に設置して測定系に接続した。

3.2.5 音響透過特性の測定

スピーカとマイクロホンを用いて音響透過特性を測定した。測定系の概略図をFig.3-2に示す。オシレータから正弦波信号を印加し、スピーカから単一周波正弦波音を地面と水平方向に放射し、マイクロホンに直接入射した音波の電圧と、試料を透過した音波の電圧の比により音響透過特性を評価した。スピーカは直径145 mmコーン型スピーカを用いた。マイクロホンは単一指向性型マイクロホン（SONY ECM-T150）を用いた。マイクロホンはスピーカの輻射面の中心線上に100 mmの位置に設置し、試料はマイクロホンの直前に垂直に設置して測定を行った。スピーカへの入力電圧は周波数にかかわらず1 Vで一定とした。試料の形状は直径約100 mm、厚さ約1 mmの円盤状とした。また、測定は反響音を避けるため、周囲に障害物の無い屋外で行った[3, 4]。

3.2.6 動的粘弾性（DMA）測定

損失正接（tanδ）の測定は、粘弾性測定装置DVA-200S（（株）アイティー計測制御）を用いて行った。測定は引っ張りモードで行った。昇温速度は5℃/minとし、測定温度範囲は－40～＋240℃とした。動的ひずみ率は0.1%とした。測定周波数は100 Hzとした。測定試料のサイズは、つかみ間長20 mm×幅約5 mm×厚さ約1 mmとした。

3.3 結果及び考察

3.3.1 直流導電率

Fig.3-3にNylon6/$BaTiO_3$/CFの直流導電率のCF充填量依存性を示す。Nylon6に$BaTiO_3$を40 vol.%充填した試料の導電率は10^{-12} S/cmのオーダーであった。CF充填量が1.5 vol.%までは導電鎖路が形成されず、導電率のオーダーは上昇していない。1.5 vol.%以上では導電率は徐々に上昇し、導電鎖路が形成されている。11 vol.%以上では導電率は10^{-3} S/cmオーダーでほぼ一定値となり、導電鎖路は電気的に短絡状態となった。すなわち、この系の複合材料ではCF充填量が1.5～11 vol.%の範囲で圧電・導電制振効果が機能すると考えられた [5]。

3.3.2 電気的等価回路と最大効率周波数

Fig.3-4にNylon6/$BaTiO_3$/CF（4.5 vol.%）試料のアドミタンス及び位相角の周波数特性を示す。まず、両曲線の形状から、第2章で用いたLDPE/PZT/CB系複合材料と同様に、Fig.2-9に示した抵抗と静電容量の並列共振回路に圧電粒子による交流電源を備えた回路とほぼ等価であると考えられる [6]。従って、抵抗Rで消費されるジュール熱は$R=1/\omega C$のとき最も効率が良く、すなわち、位相角が45 degのときである。Nylon6/$BaTiO_3$/CF（4.5 vol.%）試料では約100 Hzにおいて位相角が45 deg近辺となった。Table 3-1に印加電圧周波数に対する位相角を示す。

3.3.3 音響透過損失

Fig.3-5にNylon6/$BaTiO_3$/CF試料のCF充填量に対する音響透過損失を示

す。データは直接音から測定された電圧と試料による透過音の電圧を減衰比（=20log(透過音／入射音) [dB]）を試料の面密度で規格化した値である[3, 4]。100 Hzの音波に対してCF充填量4.5 vol.%の試料が最も透過損失が大きくなった。これは、それぞれの試料に対し、交流電気測定において位相角が最も45 degに近い周波数に一致した。従って、音波の直射においても複合材料内で圧電・導電制振効果が機能していることが示唆された。

3.3.4 動的粘弾性挙動

Fig.3-6にNyon6、Nyon6/$BaTiO_3$、Nylon6/$BaTiO_3$/CF試料の損失係数（tanδ）の温度依存性を示す。Nyon6単体は60℃近辺のガラス転移領域で最も高いピークを示した。$BaTiO_3$を充填した試料はこのピークは高温側にシフトし、ピーク値は低下した。更にCFを充填すると、4.5 vol.%試料を除き、充填量に伴ってピークは高温側にシフトし、値も低下した。これは$BaTiO_3$及びCFの充填による複合材料中のNylon6の比率の減少によるものである。

ガラス転移領域からNylon6の融点までの範囲では、複合材料の方がマトリックス単体よりtanδが大きくなった。この原因として、マトリックスの主鎖の運動が激しくなるため、フィラーとの摩擦が大きくなるとともに、圧電粒子への振動伝達にも大きく影響し圧電・導電制振効果が強く働いていると考えられる。

また、CF充填量4.5 vol.%の試料に着目すると、全温度領域に亘り他の複合材料より大きな値となっており、特に0～20℃の室温近辺でそれが顕著であることが分かる。これは、測定周波数が100 Hzであるため、圧電・導電制振効果が効率良く機能し、全領域のtanδの値が大きくなったものと考えられ

る。この結果より、電気的、力学的、音響工学的振動それぞれの印加エネルギーに対して効率が最大となる周波数は一致していることが分かった。

3.4 結論

Nylon6/$BaTiO_3$/CF系圧電・導電複合材料を作製し、物性の評価を行った。アドミッタンス－位相特性の測定により試料の電気的等価回路は抵抗と静電容量からなる並列共振回路に酷似していた。Nylon6/$BaTiO_3$ (40 vol.%) /CF (4.5 vol.%)において、電気的等価回路から約100 Hzと推測された最大効率周波数は、音響透過損失特性においても最も効率的に圧電・導電制振効果が機能した。動的粘弾特性において、圧電・導電複合材料はNylon6単体に比べてガラス転移領域から融点の間の範囲で複合材料のtanδが著しく大きくなり、圧電・導電制振効果がマトリックスの分子鎖の運動に大きく関わっていることが分かった。また、上記CF (4.5 vol.%)試料は100 Hzでインピーダンスマッチングがとれ、全温度領域でtanδの値が高くなっており、特に室温近辺で顕著であった。以上により、電気的、動力学的、音響工学的な各印加エネルギーに対し、同一の周波数応答で効率が最大となる圧電・導電制振効果が発現することが確認された。

参考文献

[1] 奥田謙介、「炭素繊維と複合材料」、高分子新素材（1988）

[2] 近角聡信、「基礎電磁気学」、培風館（1990）

[3] 早坂壽雄、「音響工学」、日刊工業新聞社（1957）

[4] 実吉純一、「電気音響工学」、コロナ社（1957）

[5] M. Sumita, H. Gohda, S. Asai, K. Miyasaka, A. Furuta, Y. Suzuki and K. Uchino, Macromol. Chem., Rapid Commun., 12, 657 (1991)

[6] 浅井茂雄、中島正博、住田雅夫、金子核、金子郁夫、大平康幸、堀光雄：材料科学、34、244（1997）

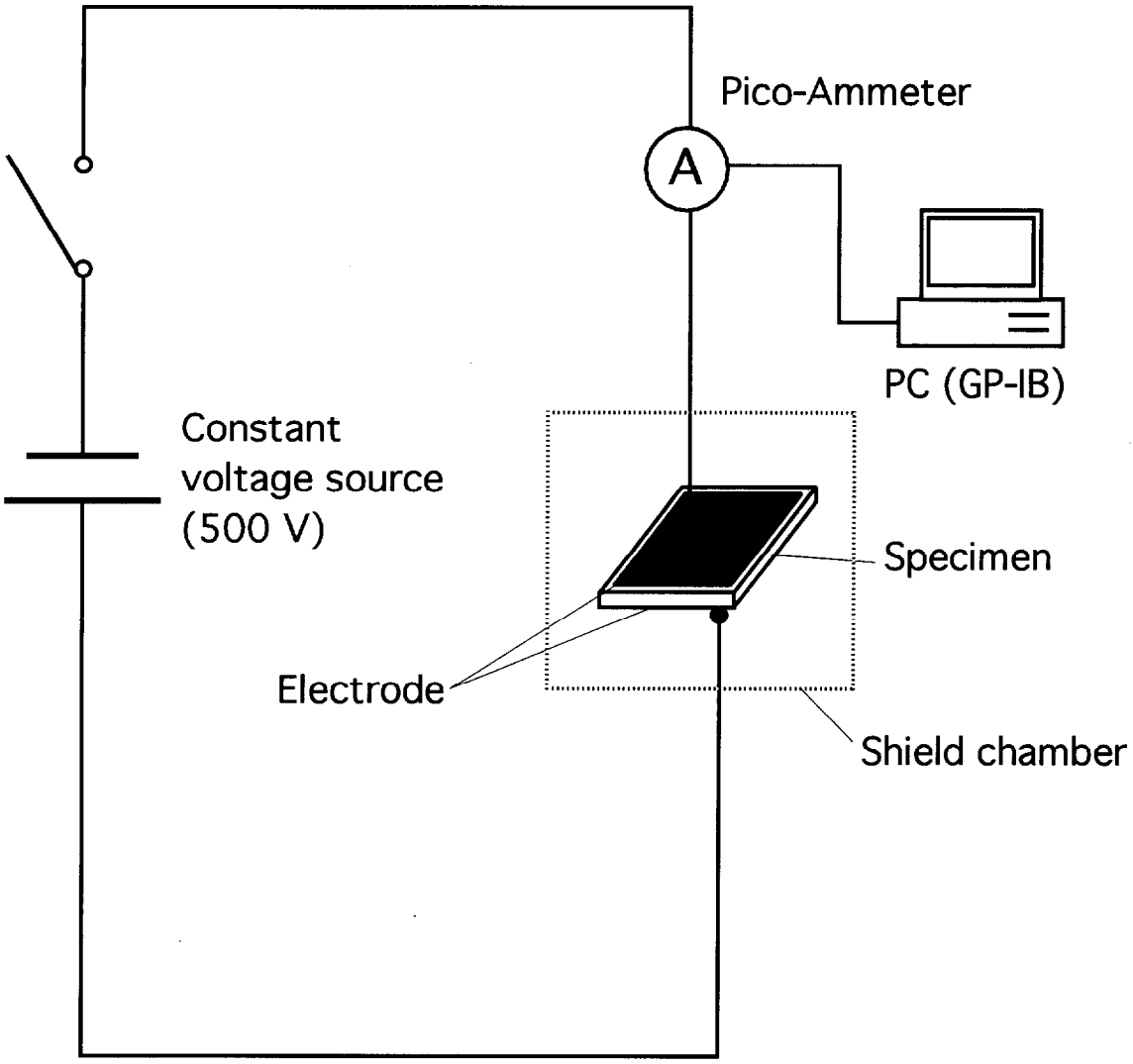


Fig.3-1 The measurement system of electrical conductivity.

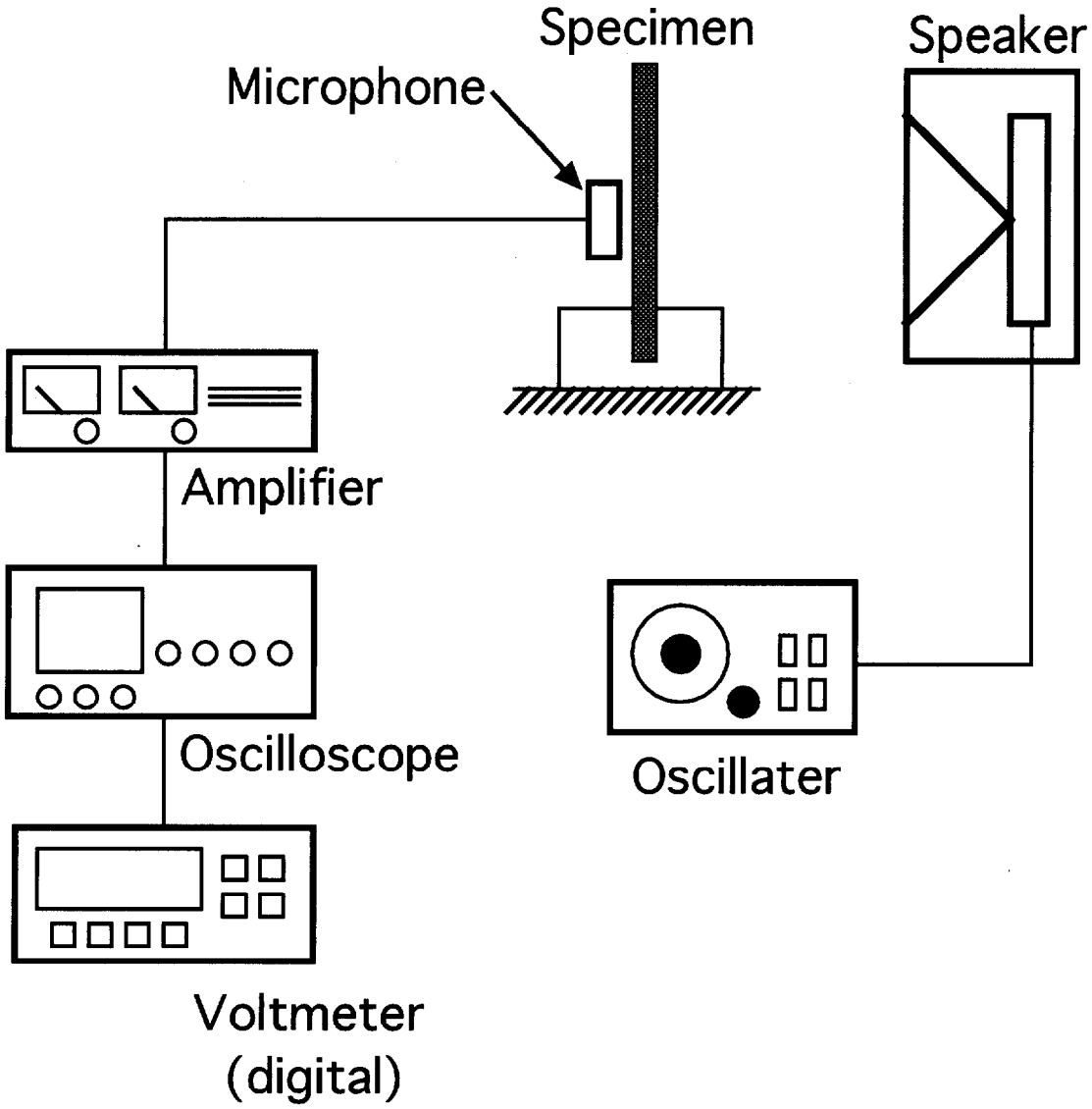


Fig.3-2 The measurement system of acoustic transmission loss.

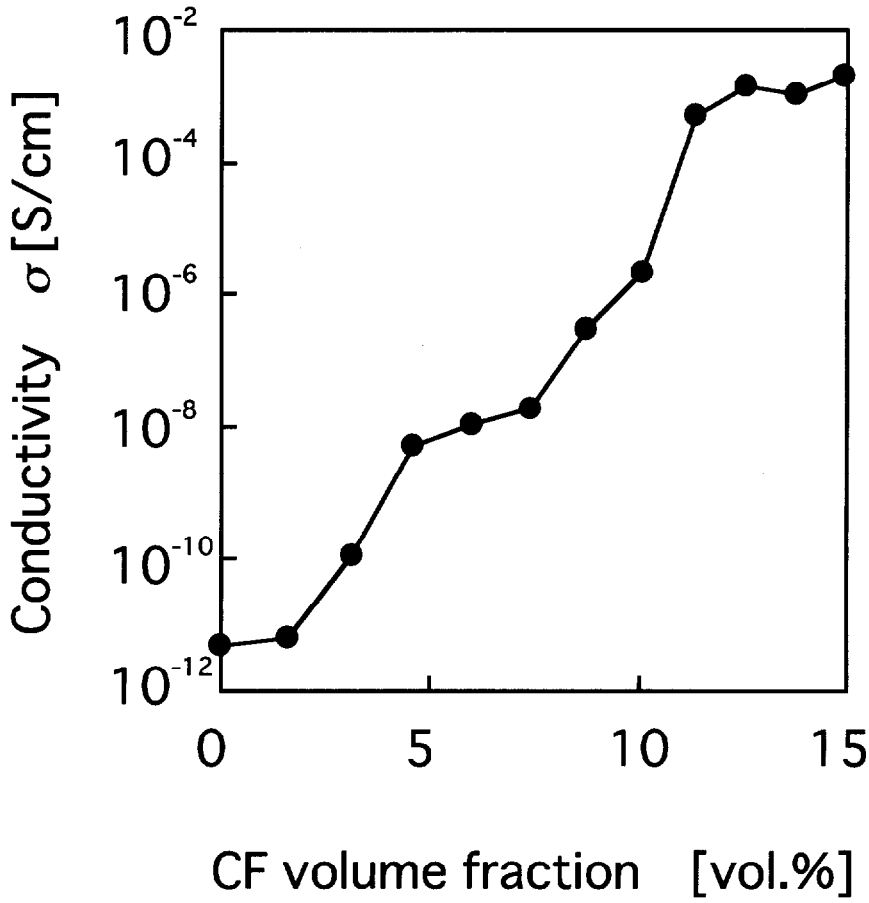


Fig.3-3 The relationship between the volume fraction of CF and the conductivity in Nylon6/$BaTiO_3$/CF composite.

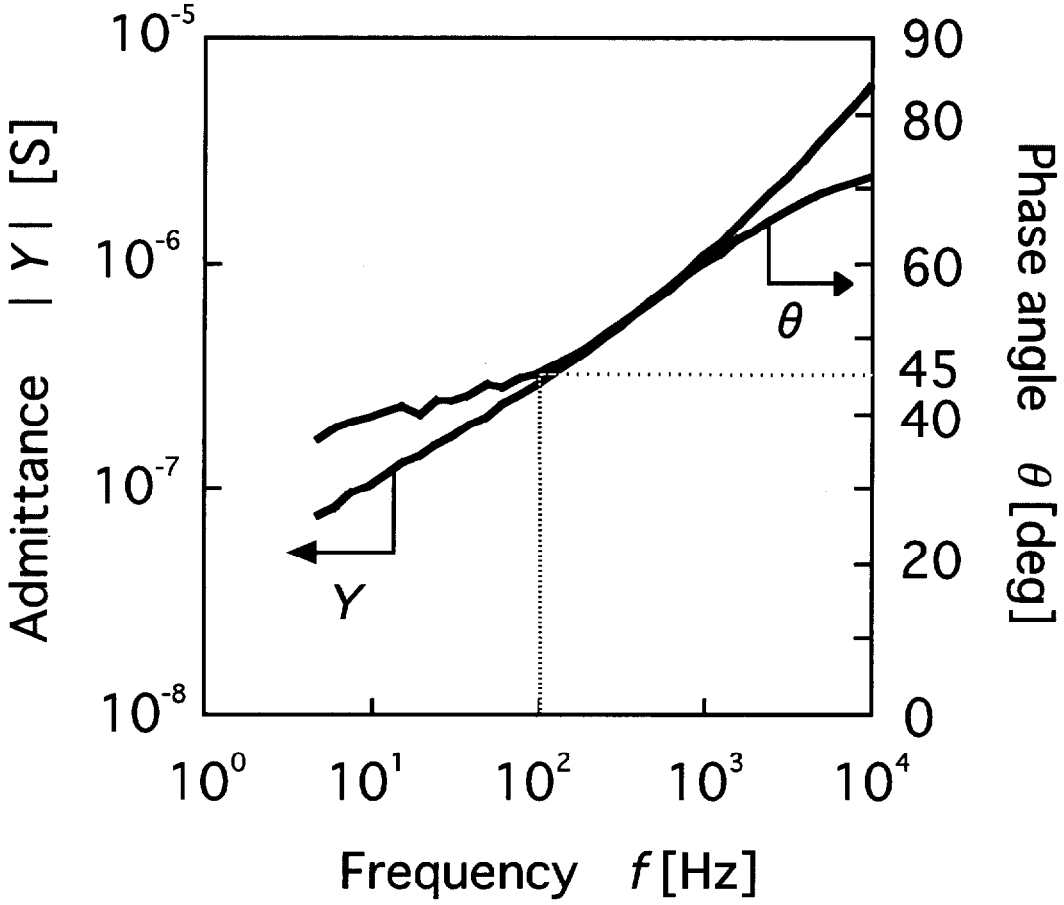


Fig.3-4 |*Y*| - θ property of Nylon6/$BaTiO_3$/CF (4.5 vol.%) composite specimen.

Table 3-1 Phase angle of admittance for frequency of supplied voltage for Nylon6/$BaTiO_3$/CF(4.5 vol.%) composite.

Frequency f [Hz]	Phase angle θ [deg]
20	39.6
50	43.5
100	44.8
200	48.4

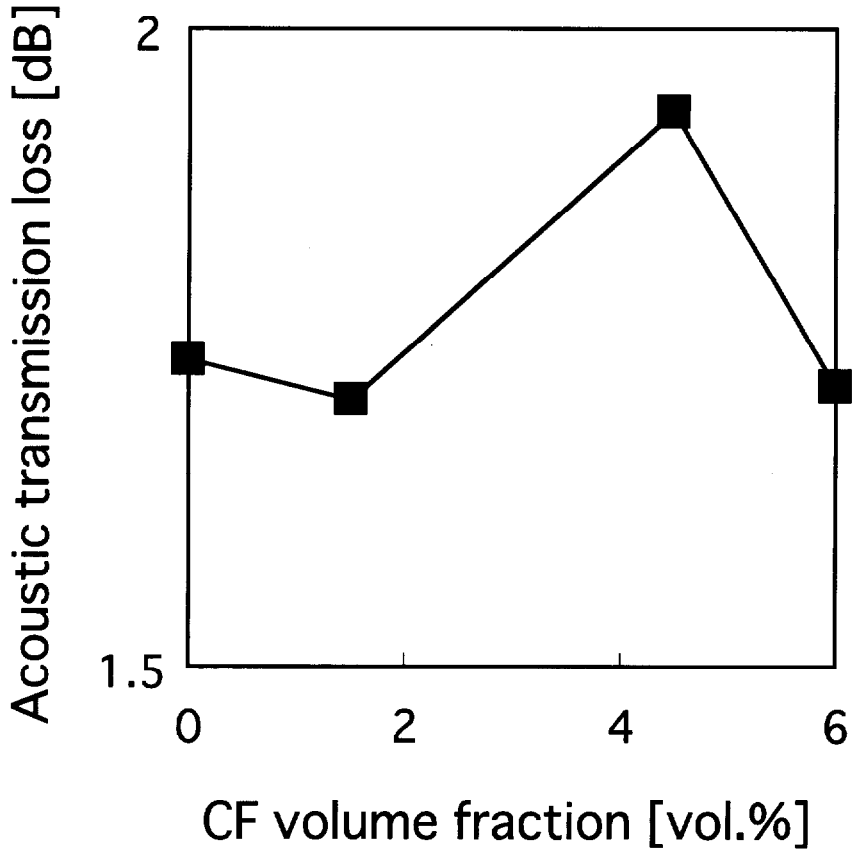


Fig.3-5 The relationship between the volume fraction of CF and the acoustic transmission loss in Nylon6/$BaTiO_3$/CF composites for 100 Hz.

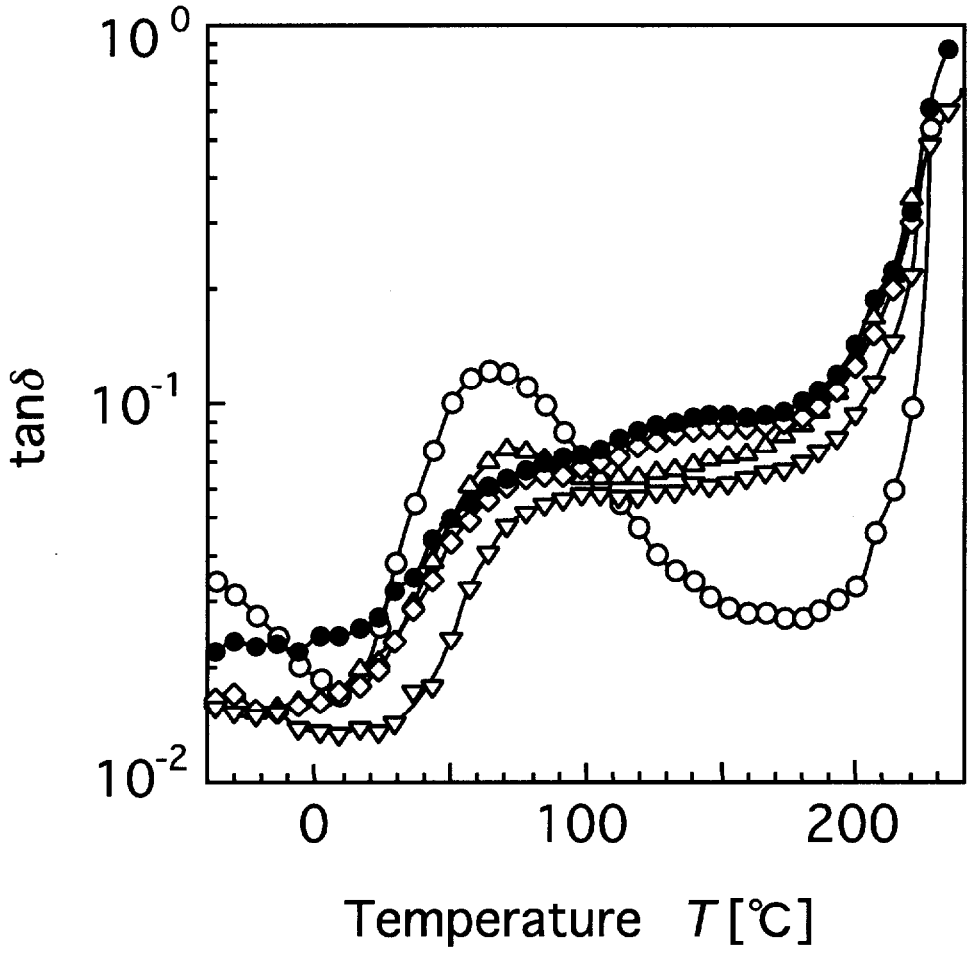


Fig.3-6 Temperature dependence of loss factor tanδ at 100 Hz for Nylon6 (○), Nylon6/$BaTiO_3$ (40 vol.%)/CF composites (△; CF = 0 vol.%, ◇;CF = 1.5 vol.%, ●;CF = 4.5 vol.%, ▽; CF = 6.0 vol.%,)

第4章「圧電・導電複合材料の電気的特性及び動的力学挙動」

第4章　圧電・導電複合材料の電気的特性及び動的力学挙動

4.1　緒言

ここ十数年来開発されている圧電・導電複合材料の制振機構は構成要素間のエネルギー変換効果によるものと考えられている [1-9]。本章では、圧電・導電粒子充填型ポリマーコンポジットの電気的特性及び動的力学挙動の更なる実験的証明を行い、コンポジット中で圧電制振効果が機能する条件を検討する。

4.2　実験

4.2.1　材料

マトリックスには低密度ポリエチレン（LDPE：東ソー（株）PETROSEN 175）を用いた。圧電セラミックス粉末フィラーとしてチタン酸バリウム（$BaTiO_3$：共立セラミックスマテリアル（株）KYORX BT-HD9DX）を用いた。$BaTiO_3$の平均粒子径は0.7 μmである。導電粒子として気相成長炭素繊維（CF：昭和電工（株）VGCF）を用いた。CFの平均直径は0.1 μm、平均長は10 μmである。

4.2.2　試料の作製

試料の作製には、まず二軸ミキシングローラを用いた。混練温度を160℃とし、約20分間混練した。この混合物をホットプレスにより、予熱10分間、脱気1分間、圧力20 MPaで加圧10分間を施した。プレス温度は160℃に設定

した。加熱プレス終了後、加圧しながら徐冷して厚さ約0.5 mmのフィルム状に成形し、測定試料とした。複合材料中の$BaTiO_3$の充填量は40 vol.%で一定とし、CFの充填量は各測定試料ごとに振り分けた。

4.2.3 直流導電率の測定

フィルムの厚さ方向の導電率を測定した。測定系は第3章のFig.3-1と同様の装置を用いた。測定試料及び測定方法は第3章3.2.3項と同様とした。

4.2.4 動的粘弾性（DMA）測定

損失正接（tanδ）の測定は、粘弾性測定装置DVA-200S（（株）アイティー計測制御）を用いて行った。測定は引っ張りモードで行った。昇温速度は5℃/minとし、測定温度範囲は－150～＋120℃とした。動的ひずみ率は0.1%とした。測定周波数は1、3、10、30、100 Hzとした。測定試料のサイズは、つかみ間長20 mm×幅約5 mm×厚さ約0.5 mmとした。

4.2.5 誘電測定

フィルムの厚さ方向の誘電率を測定した。測定はインピーダンスアナライザ（Hewlett Packard-4192A Impedamce Analyzer）を用いた。測定試料は、導電率測定用と同様な測定用セルを作製し、金属製のチェンバ内に設置して測定系に接続した。昇温速度は2℃/minとし、測定温度範囲は－50～＋100℃とした。測定周波数範囲は5 Hz～13 MHzで、測定点は1/3オクターブ毎とした。

4.2.6 電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察

電界放射型走査電子顕微鏡S-800（（株）日立製作所）を用いて試料の断面を観察した。試料は側面を液体窒素中で冷凍破断して面出しした後、イオンエッチングを施して測定に用いた。

4.3 結果及び考察

4.3.1 導電率

Fig.4-1にLDPE/CF及びLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットの導電率のCF充填量依存性を示す。LDPE/CFコンポジット（●）は典型的な導電粒子を充填した絶縁性ポリマーと同様な特性を示した。CFの充填量が少ないとき、コンポジットの導電率はLDPE単体の特性とほぼ変化は無く、これはCFがポリマーマトリックス中で分散してCF間の接触が無いことを示唆する。CF充填量が増加するにつれ、導電率は緩やかに上昇し、約5 vol.%を超えるとパーコレーション現象が観測され、CF粒子が三次元的導電鎖路を形成し始めたことを示唆する。CF充填量を更に増加させると導電率は急激に上昇するが、約8 vol.%を超えると緩やかになり20 vol.%以上では一定値となった。この結果より、CFを充填した絶縁性ポリマーには2段階のパーコレーションが存在することが分かり、これはCFが繊維状であることから起因していると考えられる。

3相系のLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットの導電率のCF充填量依存性（▲）は、2相系のLDPE/CFより更に複雑化している。LDPEに$BaTiO_3$を充填した試料の導電率は10^{-12} S/cmのオーダーになり、これにCFを添加すると10^{-10} S/cmのオーダーに上昇した。CF充填量3 vol.%から導電率は急激に上昇し、パー

コレーションが観測された。CFを更に充填すると5 vol.%までは上昇が急激であるが、5〜7 vol.%では平坦域が観測された。7 vol.%以上では第二段階のパーコレーションが見られ、12 vol.%以上の領域では導電率は10^{-2} S/cmオーダーでほぼ一定値となった。この結果より、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットは2成分系のLDPE/CFより低いCF充填量でパーコレーションスレッショルドが生じ、2段階のパーコレーション領域の間には平坦域が存在することが分かった。この理由として、$BaTiO_3$の存在がパーコレーション挙動において2つの効果をもたらしていると考えられる。一つは、ポリマーマトリックス中に無機フィラーが充填されたためCFが集中し、パーコレーションスレッショルドを低下させたことが挙げられる。この効果は、ポリマーブレンド中の2相のうちの一方またはその界面への導電粒子の選択的所在により臨界充填量が低下する現象に類似している [11, 12]。もうひとつの効果は、$BaTiO_3$粒子がCFの導電鎖路に対する障害となることが挙げられる。

またFig.4-1に、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットのLDPEの体積あたりのCF充填量に対する導電率（△）を示した。パーコレーション過程とパーコレーションスレッショルドはLDPE/CFコンポジットの特性と類似した。しかしながら、パーコレーションの第二段階で平坦域が存在し、これはCF導電鎖路の形成に対する$BaTiO_3$粒子の妨害の効果を反映している。

代表的なLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットのSEM写真をFig.4-2に示す。(a)、(b)はそれぞれCF充填量5 vol.%、12 vol.%の試料であり、それぞれ、パーコレーションの第一段階及び第二段階の直後の状態に相当する。$BaTiO_3$粒子は互いに接触して小さな集合体を形成していることが観察された。CFは$BaTiO_3$集合体間の隙間に存在している。CF導電鎖路は(a)より(b)の方がより広く分

布している。これは$BaTiO_3$集合体の存在がCF導電鎖路を接近し難くしていることを示唆し、パーコレーションの第一段階と第二段階の間に平坦域を出現させたものと推察される。

4.3.2 動的粘弾性

Fig.4-3にLDPE、LDPE/$BaTiO_3$、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットの損失係数（tanδ）の温度依存性を示す。LDPE及び各コンポジットはそれぞれ3つの緩和領域を現したが、その挙動は異なった。－120℃付近のγ緩和ピークは、各コンポジットにおいても温度のシフトはほとんど見られないが、ピークの高さは大幅に低下した。β緩和ピークはLDPEで－20℃付近に現れたが、コンポジットのピークはそれぞれ高温側にシフトし、LDPE/$BaTiO_3$で0℃付近、LDPE/$BaTiO_3$/CFで10℃付近に現れた。α緩和ピークもまたLDPEの約42℃に対しコンポジットでは約48℃にシフトしたが、ピークの高さは低下した。しかしながら、α緩和より高温側の挙動を見ると、LDPEは急激に低下しているのに対し、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットでは緩和ピークとほぼ同等の値を保持した。

Fig.4-4にCF充填量をパラメータとしたLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジット3 Hzにおけるのtanδの温度依存性を示し、CF充填量0～3 vol.%試料をFig.4-4(a)、3～7 vol.%を(b)、7～15 vol.%を(c)に分割して示した。

(a)図より、CFを充填していない試料に対し、CF充填量1 vol.%試料ではβ緩和ピークが低温側にシフトし、α緩和ピークの高温側の値は低下した。CF充填量を2 vol.%に増加させると、β緩和ピークは再び高温側にシフト

し、α緩和ピークの高温側の値も再び上昇した。更にCF充填量を3 vol.%に増加させるとCFを充填していない試料と同様の挙動を示した。

(b)図より、CF充填量3 vol.%試料を除いた全ての試料は、α緩和ピーク以下の温度領域ではCF充填量2 vol.%試料と同様の挙動を示し、α緩和ピークより高温側ではCF充填量の増加に伴ってtanδの値は上昇した。

(c)より、CF充填量が9 vol.%以下の試料ではα緩和ピーク以下の温度領域で同様な挙動を示したが、8 vol.%の試料ではα緩和ピーク及びその高温側のtanδの値が大幅な上昇を示した。CF充填量が12 vol.%以上になると、βおよびα緩和領域においてそれぞれ異なるレベルでtanδが低下する挙動を示した。

Fig.4-5にLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットの3 Hzにおける各緩和ピークのtanδの値のCF充填量依存性を示す。γ緩和ピークの値はCF充填量に殆ど依存していないことが見て取れた。β緩和ピークの値は、CFが0～3 vol.%の低充填量のとき変動が見られたが、その後は平坦域が続き、12～15 vol.%の高充填量の範囲では低下した。α緩和ピーク値の挙動は、0～3 vol.%での多少の変動を除いては、8 vol.%試料が最大値となるピーク型を示した。この様な導電粒子の臨界充填量における制振のピークは、圧電制振効果の実験的証明として通常観測される [5-10]。従って、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジット中で圧電制振効果は実際に機能しており、特にCF充填量8 vol.%試料のα緩和領域で顕著に起こっていることが示唆された。

圧電制振効果の効率は以下の3つの要素に依存する。：（1）圧電セラミックス粒子とポリマーマトリックス間の振動整合挙動、（2）圧電粒子の電気／機械結合因子、（3）コンポジットの導電率、である。振動整合プロセス

は、エネルギー変換過程の第一段階として圧電制振効果に重要な役割を果たす。LDPEの様な無極性ポリマーでは、主にポリマーと圧電セラミックス粒子間の分子運動の適合性により決定される力学的結合により振動整合が生じる。

LDPEの各緩和挙動は、それぞれ分子運動状態が異なっていることは既知の事実である。γ緩和は非晶領域での主鎖のメチレン基の運動に関係しており、PEの主鎖のガラス／ゴム緩和であると考えられている [13]。β緩和は非晶領域での側鎖の運動に関係している [14]。α緩和は結晶の振動または再結合挙動によるものである [15]。α緩和はセラミックスの分子運動と最も近いレベルであり、セラミックス粒子とポリマーマトリックスを適合させるのに最も有利な条件である。これは、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットでは圧電制振効果がα緩和領域で大きく働く理由であると考えられる。

Fig.4-6に周波数をパラメータとしたLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットのtanδのCF充填量依存性を示す。60℃における値をFig.4-6(a)、80℃における値を(b)に示した。(a)図より、60℃においてはCF充填量8 vol.%試料のピークは1 Hzと10 Hzでは高くなっているが、100 Hzでは明確に現れてはいない。それに対し(b)図より、80℃においては1 Hz及び10 Hzではそれぞれピークは低下しているが、100 Hzでは大幅に上昇している。これらの結果は、圧電制振効果が温度や周波数に大きく依存していることを意味する。

4.3.3 誘電挙動

Fig.4-7に周波数とCF充填量をパラメータとしたLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポ

ジットの誘電率（ε'）の温度依存性を示す。LDPE/$BaTiO_3$コンポジットでは、α緩和領域周辺で周波数分散が見られ、特に1 kHzのα緩和領域周辺ではε'が大幅に上昇しピークを形成している。これは主にセラミックス粉末とポリマーマトリックス間の界面分極によるものと考えられる。α緩和領域周辺から離れた低温領域では周波数分散は見られなかった。

CF充填量5 vol.%試料では、LDPE/$BaTiO_3$と同様なε'の周波数挙動を示したが、その値は全体的に大きくなり、またピークの上昇もLDPE/$BaTiO_3$より大きくなった。これは、セラミックス粉末とポリマーマトリックス間の界面分極が導電粒子の混入により強められたことを意味する。

CF充填量8 vol.%試料では、ε'は他の試料と異なる周波数挙動を示し、1 Hzにおいても、α緩和領域周辺だけでなく全体的にε'の値が増大した。これは、コンポジット中でCF導電鎖路が成長するとともに次第に導電効果が支配的になり、ε'が非常に大きな値になったと推察される。

上記の結果より、CF充填量が8 vol.%より低いときのα緩和領域近辺の界面分極は主にセラミック粉末とポリマーマトリックス間の相互作用から起こっており、導電粒子の充填により更に強められる。一方、CF充填量が8 vol.%でのα緩和領域以外での界面分極は主にCF導電鎖路による導電率により決定されると考えられる。すなわち、CF充填量8 vol.%は界面分極から電気伝導へ移行する充填量である。動的力学特性より、α緩和領域周辺での圧電制振効果はCF充填量が8 vol.%で最大となることは前記した通りであり、この見解としてCF導電鎖路の寄与だけでなく、構成要素間の相互作用に基づく界面分極により最大となったと推察される。

更に、圧電制振効果はまた、LDPE/$BaTiO_3$コンポジットのα緩和ピークの高温側のtanδの大幅な増大に寄与し、導電粒子であるCFが充填されていなくても機能している。この結果は、圧電粒子とポリマーマトリックスだけを基にした新しい制振材料の可能性をもたらす。

4.4 結論

2成分系のLDPE/CFコンポジットと比較して、LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットはパーコレーションスレッショルドが低く、明確な2段階のパーコレーションがあり、段階間に平坦域が存在することを示した。これは、CFの実効的な充填量の増加とCF導電鎖路に対する$BaTiO_3$粒子の障害のためである。

LDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジットは動的力学特性より特徴的なα緩和領域が現れた。α緩和ピークの高温側のtanδは、LDPEが急激に低下するのに対し、LDPE/$BaTiO_3$/CFはピークとほぼ同等な値を保持した。CF充填量が8 vol.%のとき、α緩和領域のtanδは最大となった。これは、圧電制振効果がLDPE/$BaTiO_3$/CFコンポジット中で実際に機能している証拠である。各緩和領域における制振挙動は、圧電制振効果がポリマーマトリックスの緩和挙動に直接関係しており、それは圧電セラミックス粉末とポリマーマトリックス間の力学的整合に重要な役割を担っていることを論証した。また、圧電制振効果は温度及び周波数に大きく依存した。

誘電測定は、圧電制振効果のエネルギー消費がコンポジット中の界面分極により決定されることを示唆した。従って、圧電制振効果はLDPE/$BaTiO_3$コンポジットのα緩和ピークの高温側のtanδを大幅に上昇させ、導電粒子であるCFが充填されていなくても機能していることが推測された。

参考文献

[1] B.Hartman, Polymer News, 16, 134 (1991)

[2] 村田製作所（株）、「振動減衰複合材料シート」、日本公開特許、JP 60051750 A2/A23、1985年3月

[3] 脇野、藤川、今川、「振動減衰コンクリート」、日本公開特許、JP 61083655 A2/A28、1986年4月

[4] 今川、播磨、「振動減衰複合材料」、日本公開特許、JP63020362 A2/A23、1988年1月

[5] 内野、住田、貞永、「エネルギー変換振動減衰可塑性複合材料」、日本公開特許、JP 03188165 A2/A16、1991年8月

[6] M. Sumita, H. Gohda, S. Assai, K. Miyasaka, A. Furuta, Y. Suzuki, K. Uchino, *Macromol. Chem.*, Rapid Commun., 12, 657 (1991)

[7] Y.Suzuki, K. Uchino, H. Gohda, M. Sumita, R. E. Newman and A. R. Ramachandran, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99, 1135 (1991)

[8] 稲葉、木戸口、伊藤、浅井、住田、日本ゴム協会誌、67、 564 (1994)

[9] 浅井茂雄、中島正博、住田雅夫、金子核、金子郁夫、大平康幸、堀光雄：材料科学、34、 244（1997）

[10] H.H. Law, P. L. Rossiter, L. L. Koss and G. P. Simon, *J. Mater. Sci.*, 30, 2648 (1995)

[11] C. Zhang, X. S. Yi, H. Yui, S. Asai, M.Sumita, *Mater. Lett.*36, 186 (1998)

[12] C. Zhang, X. S. Yi, H. Yui, S. Asai, M.Sumita, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1813 (1998)

[13] A. H. Willbourn, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 717 (1958)

[14] W. G. Oakes and D. W. Robinson, J. Polym. Sci., 14, 505 (1954)

[15] R. C. Rempel, H. E. Weaver, R. H. Sands and R. L. Miller, J. Appl. Phys. 28, 1082 (1957)

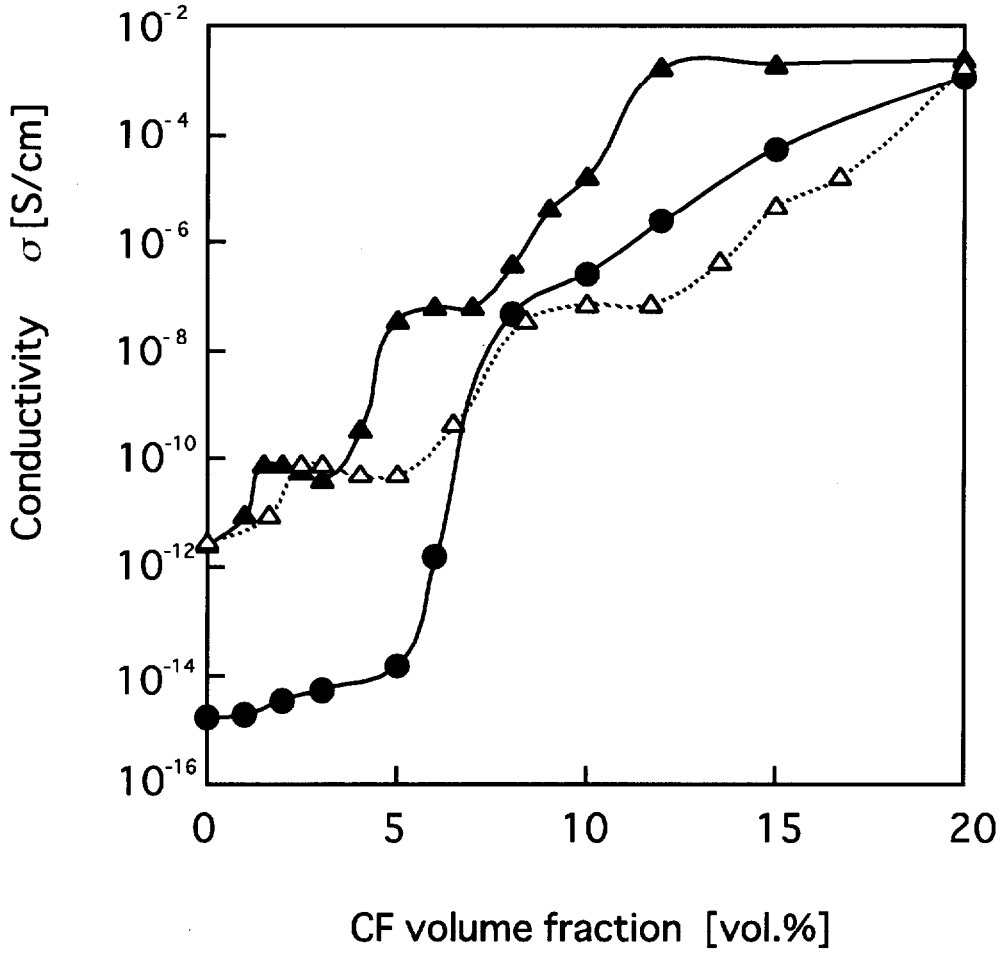


Fig.4-1 Dependence of electrical conductivity on CF content for LDPE/CF (●) and LDPE/$BaTiO_3$/CF composites (▲), (△; dependence of electrical conductivity on CF volume fraction normalized on the volume of CF and LDPE, not on the whole volume of three component for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites).

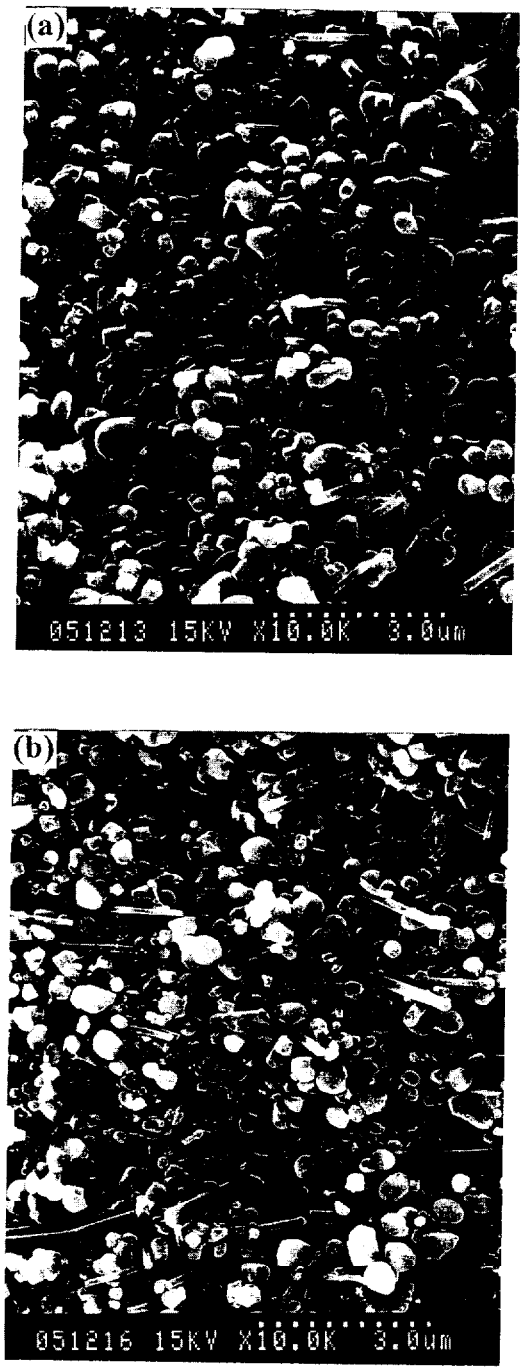


Fig.4-2 SEM photographs of LDPE/$BaTiO_3$/CF composites with different CF content: (a) 5 vol.%, (b) 12 vol.%.

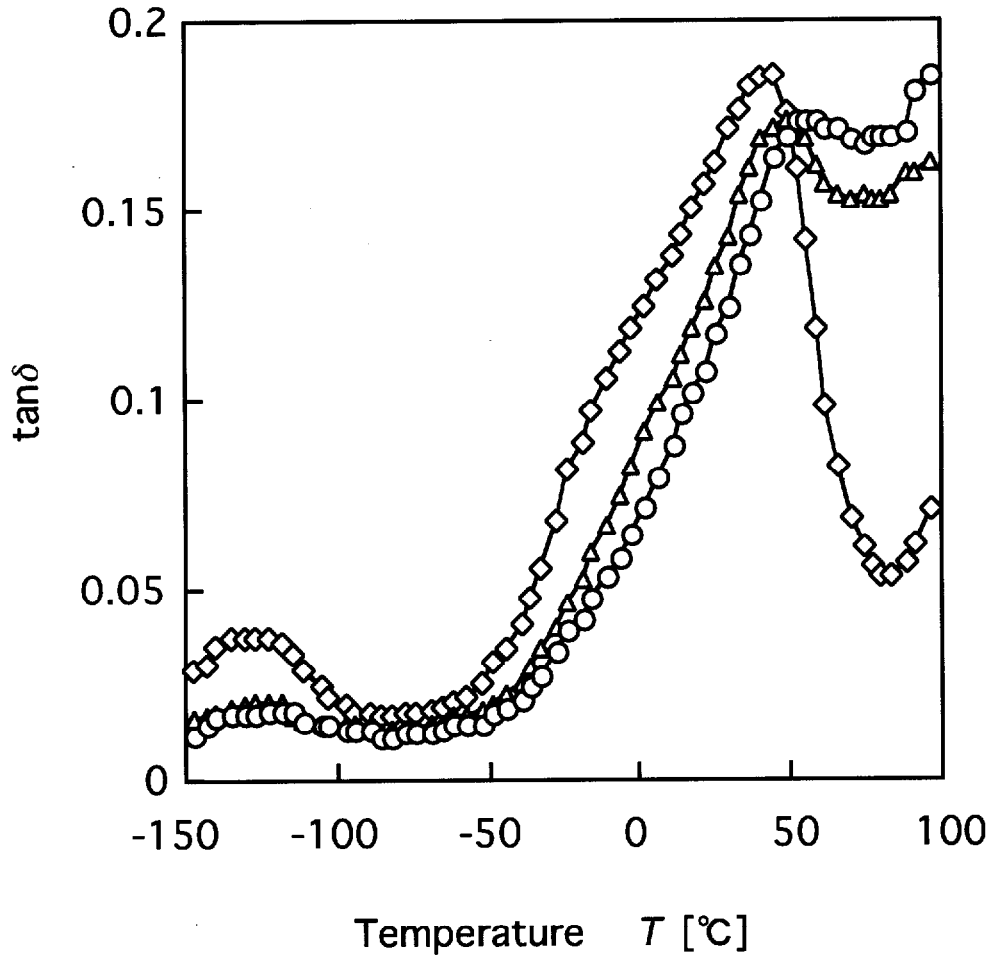


Fig.4-3 Temperature dependence of tanδ for LDPE (◇), LDPE/$BaTiO_3$ (△) and LDPE/$BaTiO_3$/CF composite (○; CF = 2 vol.%) at 3 Hz.

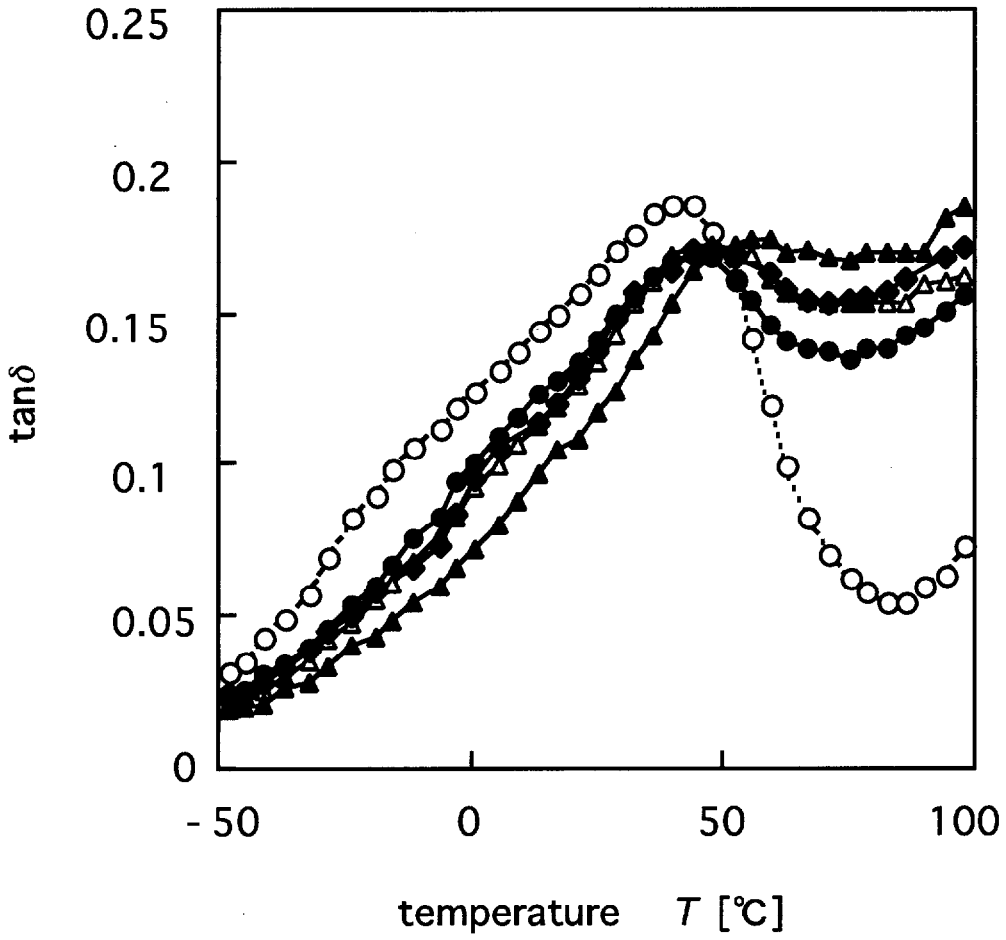


Fig.4-4 (a) Temperature dependence of tanδ for LDPE (○), LDPE/$BaTiO_3$ (△), LDPE/$BaTiO_3$/CF composites (●; CF = 1 vol.%, ▲; CF = 2 vol.%, ◆ ; CF = 3 vol.%) at 3 Hz.

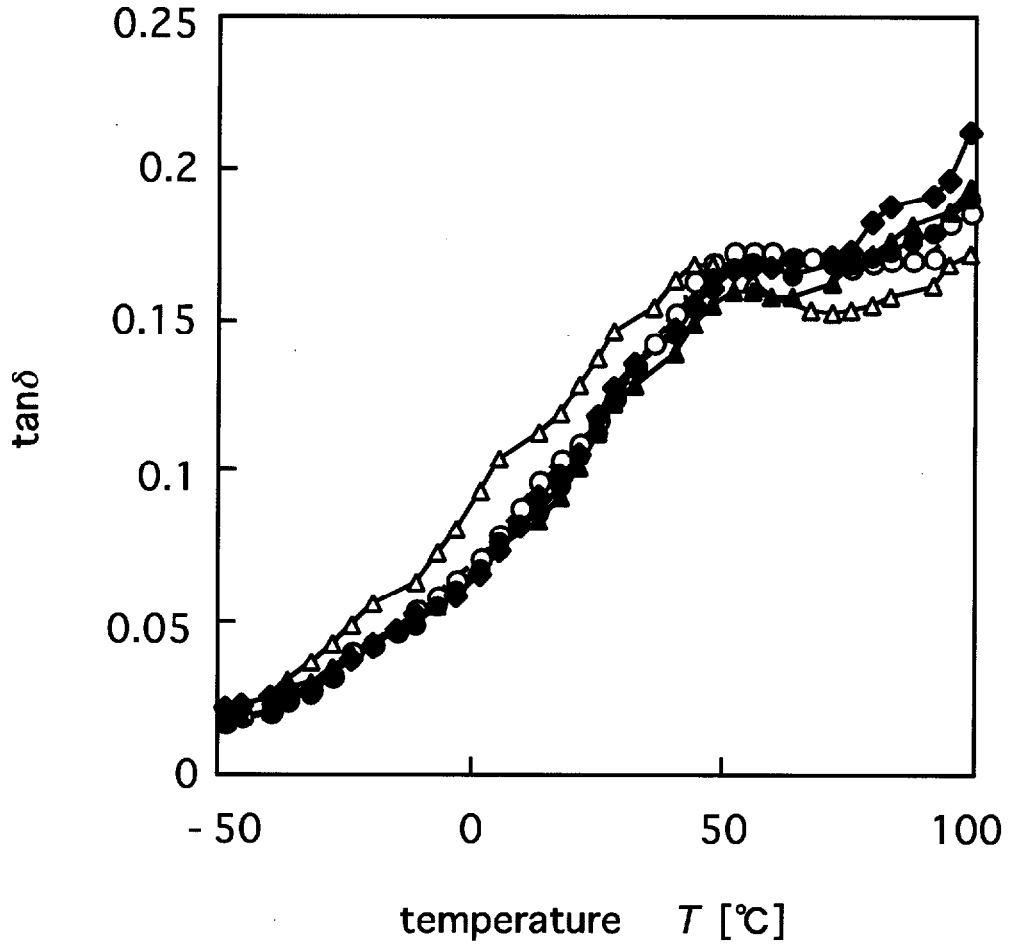


Fig.4-4 (b) Temperature dependence of tanδ for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites (○; CF = 2 vol.%, △; CF = 3 vol.%, ●; CF = 4 vol.%, ▲; CF = 5 vol.%, ◆ ; CF = 7 vol.%) at 3 Hz.

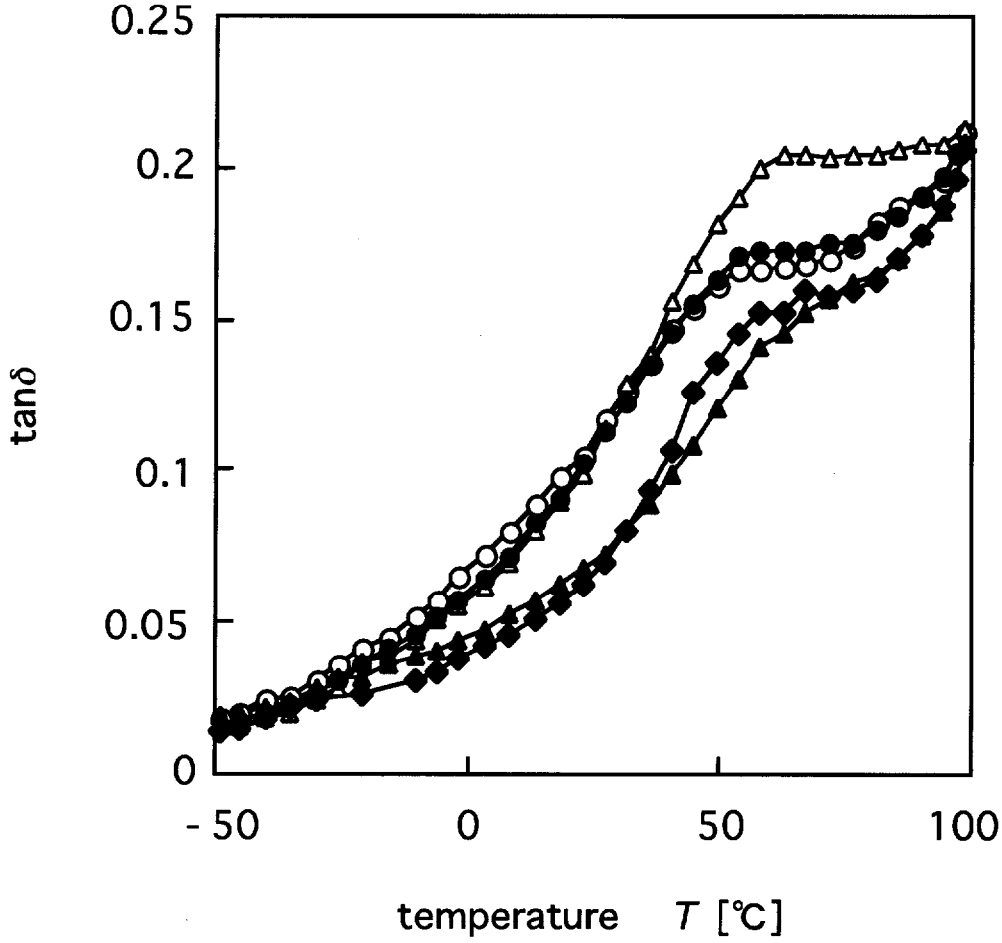


Fig.4-4 (c) Temperature dependence of tanδ for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites (○; CF = 7 vol.%, △; CF = 8 vol.%, ●; CF = 9 vol.%, ▲; CF = 12 vol.%, ◆ ; CF = 15 vol.%) at 3 Hz.

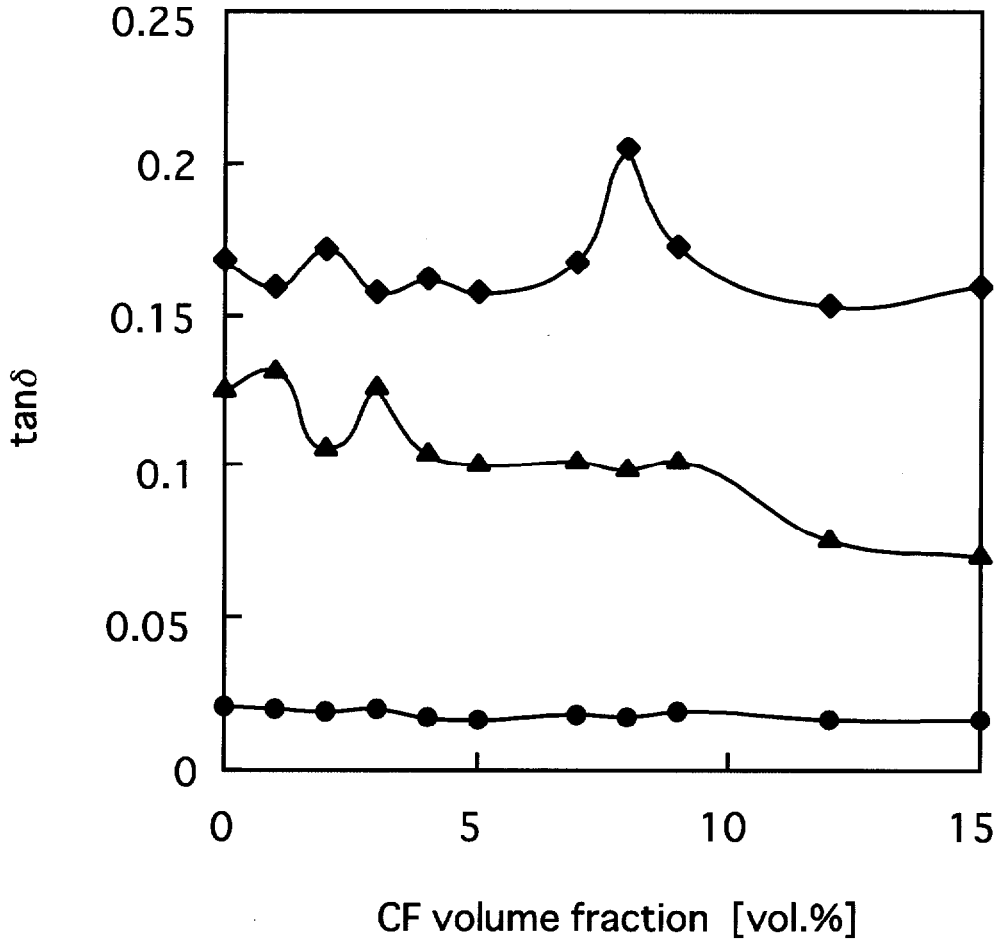


Fig.4-5 Dependence of tanδ on CF volume fraction for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites in different reaxation region (◆; α (60℃), ▲; β (20℃), ●; γ (-120℃)) at 3 Hz.

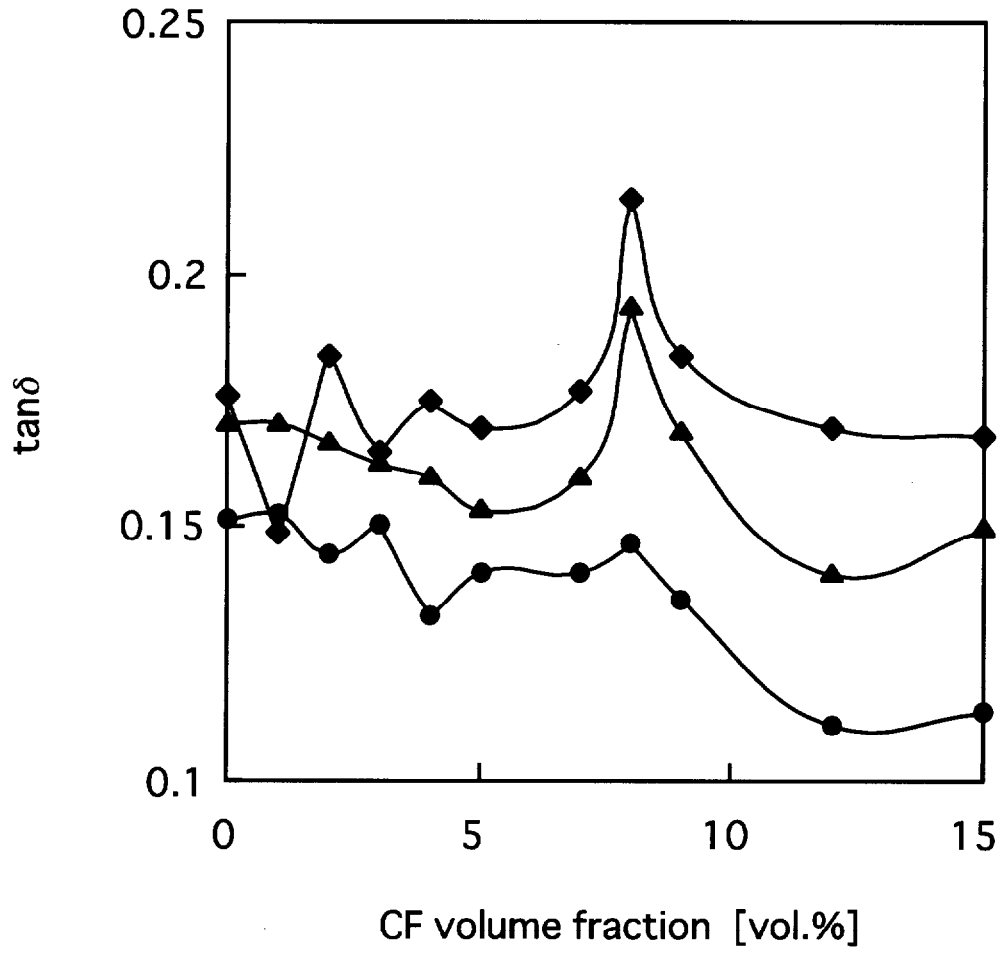


Fig.4-6 (a) Dependence of tanδ on CF volume fraction for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites in α reaxation region for different frequency (◆; 1 Hz, ▲; 10 Hz, ●; 100 Hz) at 60℃.

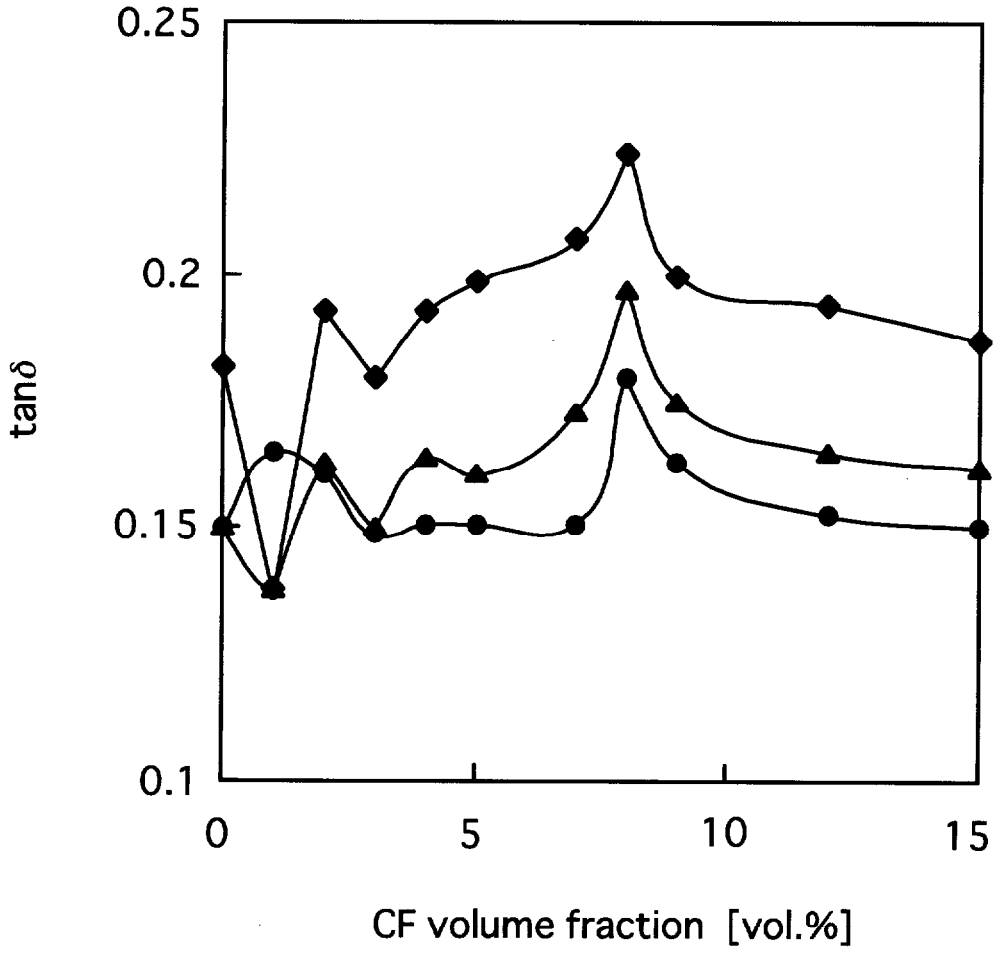


Fig.4-6 (b) Dependence of tanδ on CF volume fraction for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites in α reaxation region for different frequency (◆; 1 Hz, ▲; 10 Hz, ●; 100 Hz) at 80℃.

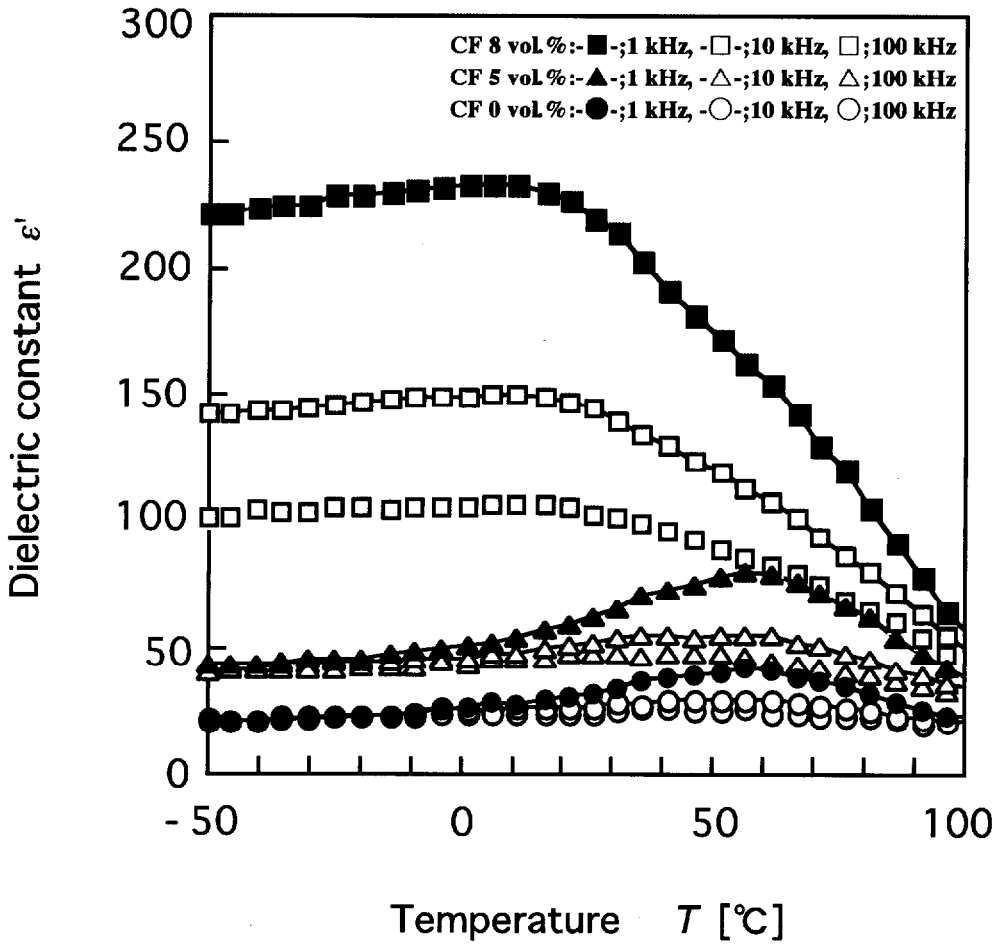


Fig.4-7 Temperature dependence of dielectric constant (ε') for LDPE/$BaTiO_3$/CF composites at different frequency.

第5章「アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の粘弾性挙動と安定性に及ぼす有機低分子添加剤の構造」

第5章　アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の粘弾性挙動と安定性に及ぼす有機低分子添加剤の構造

5.1　緒言

有機ハイブリッド系制振材料のマトリックスポリマーと機能性有機低分子の相互作用による制振性能に注目し、色々な有機低分子を用いて研究を行ってきた [1, 2]。本章では、広い温度範囲で粘弾性的損失が大きい有機ハイブリッド制振材料を作製し、その制振機構の解明を試みた。

また、有機ハイブリッド材料は、製造直後には大きな損失正接（tanδ）をもつが経時で有機低分子添加剤が分離や結晶化し、安定性が悪いものも多く問題となった [3]。そこで本章では、ハイブリッド材料の制振性能と経時安定性についての研究も行った。

5.2　実験

5.2.1　試料

有機ハイブリッド制振材料のポリマー成分としてアクリルゴム（ARF；日本ゼオン（株）Nipol AR54）を用いた。機能性有機低分子成分として4,4'-thio-bis-3-methyl-6-tert-butylphenol（TMBP；精工化学（株）ノンフレックスBPS-R）及びpentaerythritol tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]（PTHP；旭電化（株）アデガスタブ AO60）を用いた。TMBPとPTHPの構造式をそれぞれFig.5-1(a)、(b)に示す。これらは一般に酸化防止剤として樹脂に添加されているが、今回は制振性をもつ有機低分子として用いた。

5.2.2 試料の作製

ハイブリッド材料の作製には、まず二軸ミキシングローラを用いた。混練温度を65℃で約10分間とした。この混合物をホットプレスにより、予熱10分間、脱気1分間、圧力20 MPaで加圧10分間を施した。プレス温度は170℃とした。加熱プレス終了後、常温水中で急冷してフィルム状に成形し、測定試料とした。

5.2.3 示差走査熱量（DSC）測定

測定装置は熱流束型のDSC-50（（株）島津製作所）を用いた。昇温速度は10 ℃/minとし、測定温度範囲は－60～＋50℃とした。約10 mgの試料をアルミニウムパンを用いて密封し、乾燥窒素雰囲気下測定を行った。

5.2.4 動的粘弾性（DMA）測定

貯蔵弾性率（E'）、損失弾性率（E''）及び損失正接（tanδ）の測定は、粘弾性測定装置DVA-200S（（株）アイティー計測制御）を用いて測定した。測定は引っ張りモードで行った。昇温速度は10℃/minとし、測定温度範囲は－40～＋60℃とした。動的歪みは0.1%とした。測定周波数は110 Hzとした。試料のサイズはつかみ間長20 mm×幅約5 mm×厚さ約1 mmとした。

5.2.5 定温加熱安定性試験

真空乾燥機を用いて、真空中で60℃の状態に試料を保持した。期間は10日間とした。

5.2.6 赤外吸収スペクトル（FT-IR）測定

赤外吸収スペクトル測定はJASCO FT/IR-620（日本分光（株））を用いた。積算回数100回、分解能を4 cm^{-1}とし、室温で測定した。

5.3 結果及び考察

5.3.1 熱的挙動と相溶性

Fig.5-2にARFおよびARF/TMBPハイブリッド材料のDSC測定結果を示す。図中の(a)はARF単体の測定結果である。ガラス転移点（T_g）は約−36.6℃で、約−33℃にエンタルピー緩和のピークが見られた。(b)はARF/TMBP（50 wt.%）の測定結果である。T_gは約8.8℃であった。(c)はARF/TMBP（66.7 wt.%）の測定結果である。T_gは約27.6℃であった。ARFにTMBPを添加するとT_gが上昇した。ARF/TMBPハイブリッド材料ではARFとTMBPのそれぞれのT_gを示さず一つのT_gを示すことから相溶性であると判断できた。Fig.5-3にARF/PTHPハイブリッド材料のDSC測定結果を示す。ARF/PTHPにおいても同様に一つのT_gを示したので相溶性であった。

相溶性を示す2成分ポリマーのブレンド系でT_gとその組成の関係を示す多くの式が提案されている [4-7]。これらの式に含まれるパラメータは一つであるため、相互作用が関係する場合は満足できないと言われている [6]。Kweiは、異なるT_gをもつ2成分をブレンドしたときのブレンド体のT_gについて次式を提案している [8]。

$$T_g = \frac{(W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2})}{(W_1 + k W_2)} + q W_1 W_2 \qquad (5\text{-}1)$$

そして、k=1の特別な場合は次式となる。

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + q W_1 W_2 \tag{5-2}$$

ここで、T_gはブレンド体のガラス転移点、T_{g1}は成分1のガラス転移点、T_{g2}は成分2のガラス転移点、W_1は成分1の重量分率、W_2は成分2の重量分率、kは経験的な定数もしくは熱膨張率の比から求められる定数のどちらかである。qは二つの成分1と2の相互作用の測度であり、相互作用の大きさに比例する[8-11]。

Fig.5-4に、ARF/TMBPハイブリッド材料のTMBPの重量分率とT_gの関係を示す。ハイブリッド材料のT_gはARFのT_gとTMBPのT_gを結んだ直線より高温側にあった。これらのデータから、Kweiの式を用いて最小自乗法で計算して得られた曲線を点線で示した。計算の結果、qは44.6、kは1.01であった。kが約1であることは相溶性であることを示している。qが正で大きいことはARFとTMBPの相互作用が大きいことを示している。

Fig.5-5に、PTHPの重量分率とT_gの関係を示す。ハイブリッド材料のT_gはARFのT_gとPTHPのT_gを結んだ直線より低温側にあった。Kweiの式を用いて最小自乗法で計算して得られた曲線を点線で示した。計算の結果、qは－15.1、kは1.00であった。kが1であるのでこの系は相溶性ではあるが、qが負であることからARFとPTHPの相互作用が小さく分離傾向にあると考えられる。

5.3.2 動的粘弾性

Fig.5-6にARF及びARF/TMBP（50 wt.%）ハイブリッド材料の貯蔵弾性率（E'）、損失弾性率（E''）の温度依存性を示す。ARF単体の試料のE'（○）

は約－32℃から低下し始めた。ARFのE''（●）は約－28℃にピークが見られた。ARF/TMBP（50 wt.%）のE'（△）はARF単体に比べ高くなり、ガラス転移によりE'が低下する温度は約17℃にシフトした。E''（▲）のピーク値はARF単体より高くなり、ピーク温度は約23℃にシフトした。

Fig.5-7にARF及びARF/TMBPハイブリッド材料の損失正接（tanδ）の温度依存性を示す。ARF単体（○）では約－15℃にガラス転移によるtanδのピークがあり、ピーク値は約2.2であった。

tanδのピーク温度とピーク値は、TMBPを33.3 wt.%添加した試料（■）では約12℃で3.8、50 wt.%添加試料（△）では約35℃で3.9、66.7 wt.%添加試料（◆）では約43℃で5.0となった。このように、TMBP添加量に伴ってピーク温度は上昇し、tanδのピーク値は大きくなった。

Fig.5-8にARF及びARF/PTHPハイブリッド材料のtanδの温度依存性を示す。tanδのピーク温度とピーク値は、PTHPを33.3 wt.%添加した試料（■）では約15℃で3.2、50 wt.%添加試料（△）では約26℃で4.0、66.7 wt.%添加試料（◆）では約39℃で6.7となった。PTHPを添加するとTMBPと同様にtanδのピーク温度は上昇し、ピーク値は大きくなった。TMBPとPTHPでtanδのピークの値に大差はなかった。

Kwei式のq値から得られたARF/TMBP系の相互作用がARF/PTHP系の相互作用より強いという結果にもかかわらず、tanδの大きさに大差がなかった。これらの結果から、ポリマーと有機低分子間の相互作用の強さが損失正接の大きさに与える影響は大きくないことが分かった。

5.3.3 経時安定性試験

ARF/TMBPハイブリッド材料は室温では比較的安定で数か月経っても概観や物性はほとんど変化しなかった。ARF/PTHPハイブリッド材料では1か月ほど室温で放置すると表面が白くなった。これはPTHPが表面に染み出して結晶化するためである。ハイブリッド内で有機低分子が結晶化するとtanδが低くなり制振材料としての性能が低下する。結晶化の有無はフィルムの白化の有無で判断できる。

そこで、経時安定性確認のために定温加熱安定性試験を行った。安定試験は試料を真空中で60℃の状態に置き、10日間行った。Fig.5-9に加熱安定試験を行った後の試料の概観を示す。試料はいずれも最初は透明であった。TMBPを33.3 wt.%と50 wt.%添加した試料は試験後も透明のままであった。TMBPを66.7 wt.%添加した試料は試験後、全体的に白濁していた。これはTMBPが結晶化したためである。ARF/PTHPハイブリッド材料ではいずれも周囲が白濁した。これは試験中にARFとPTHPが分離し、PTHPが結晶化したためである。Fig.5-10に試験後の試料のDSC曲線を示す。試験後の試料はPTHP結晶によるピークが現れていることにより、結晶が確認された。これらの結果から、ARF/PTHP系ではいずれも安定性が低いが、ARF/TMBP系ではTMBPの添加量が50wt%以下のものは安定である事が分かった。

3か月間室温で放置後と加熱試験後の試料のDMA測定を行った結果、ARF/TMBP系では変化がほとんどなかったが、ARF/TMBP（66.7 wt.%）試料やARF/PTHP系では大きく変化していた。結果の一例をFig.5-11に示す。3か月間室温で放置後のARF/PTHP（50 wt.%）試料を測定した結果を■で示した。tanδのピーク値は低くなった。加熱試験後の試料の白濁部分を測定し

た結果を◆で示した。ピーク温度は低温側にシフトし、ピーク値は更に低くなった。加熱試験後の試料の内側は透明なままであったが、その部分（●）は試料作製直後の結果と近い結果であった。

これらのTMBPとPTHPの安定性の差はアクリルゴムと有機低分子添加剤の相互作用の差によるものであると考えられる。TMBPとARFは相互作用により安定化していると考えられる。このことはTMBPとARFの間に強い相互作用があり、PTHPとARFの間の相互作用は小さいというDSCから求めたq値の結果と矛盾しない。ただし、TMBPの添加量が増えると相互作用していない過剰のTMBPができ、それが結晶化して白濁すると考えられる。そこで、相互作用の種類について検討した。

5.3.4 分子間相互作用

共有結合は約200～400 kJ/molの結合エネルギーであり、水素結合は約8～34 kJ/molの結合エネルギーである。水素結合の結合エネルギーは共有結合に比べると小さいが、有機低分子添加剤の安定化に寄与すると想像できる。有機低分子は水酸基をもっているので、水素結合の有無を調べるためにFT-IRスペクトルを測定した。

Fig.5-12及び5-13に透過法により測定したARF、TMBP及びARF/TMBPハイブリッド材料のFT-IRスペクトルを示す。Fig.5-12の(a)より、TMBP単体では3506 cm^{-1}に結合していない "自由な" O－H伸縮振動によるピークが見られ、3322 cm^{-1}にTMBP－TMBP間で水素結合しているO－H伸縮振動によるピークが見られた。模式図をFig.5-14 (a)に示す。TMBPの状態が結晶と非晶でピークに大差はなかった。

Fig.5-12の(b),(c)及び(d)に示したように、ARF/TMBPハイブリッドでは3440～3450 cm^{-1}にARF－TMBP間のO－H伸縮振動によるピークが見られた。模式図をFig.5-14 (b)に示す。TMBPの添加量が50 wt.%以下のARF/TMBPハイブリッドでは3510 cm^{-1}付近に自由な－OH伸縮振動によるピークが見られなかったが、TMBPを66.7 wt.%加えた試料ではショルダーが、80 wt.%加えた試料では自由な－OH伸縮振動によるピークが見られた。これらのことから、TMBPの添加量が過剰になると自由な－OHができ、水素結合していないTMBPが存在していることが分かった。相互作用していないTMBPは結晶化しやすいと考えられ、安定性試験の結果と矛盾しなかった。

Fig.5-13の(a)に示したようにTMBPでは1733 cm^{-1}付近にカルボニル基(C=O)の伸縮振動によるピークは見られなかった。(e)のARFでは1733 cm^{-1}にC=O伸縮振動によるピークが見られ、1744 cm^{-1}にショルダーがあった。これらはアクリル酸エステルのカルボニル基によるものである。

Fig.5-13の(c)と(d)のARF/TMBPハイブリッドでそれぞれ1713cm^{-1}と1712 cm^{-1}に水素結合しているC=O伸縮振動によるピークが見られた。これらの結果から3450 cm^{-1}のピークがARF－TMBP間で水素結合したTMBPのO－H伸縮振動によるものであることが確認できた。

Fig.5-15及び5-16にARF、PTHP及びARF/PTHPハイブリッドを透過法により測定したFT-IRスペクトルを示す。Fig.5-15の(a)に示したようにPTHPの結晶では3639 cm^{-1}と3600 cm^{-1}にO－H伸縮振動によるピークが見られた。3600 cm^{-1}のピークは、結晶化によりPTHP－PTHP間の水素結合が生じたのか、結晶構造のためコンパクトになったためか明確ではない。(b)のPTHPの非晶では3642 cm^{-1}に自由なO－H伸縮振動によるピークが見られたが、非晶

体であるため3600 cm^{-1}のピークは見られなかった。

水素結合を受けたO－H伸縮振動によるピークは一般に3200～3600 cm^{-1}に幅広いピークとして観察される。また、PTHPはヒンダートフェノール系の酸化防止剤であり、－OH基の周りに大きな立体障害の作用をする官能基を持っているので強い水素結合は考えにくい。そこで3600 cm^{-1}のピークは水素結合を受けた－OH伸縮振動によると断定できないと考えた。

(c)と(d)のARF/PTHPハイブリッドでは3630～3640 cm^{-1}に自由な－OH伸縮振動によるピークが見られた。このことからPTHPは結晶化しやすくなっていると考えられる。

Fig.5-16に示したように、非晶のPTHPでは1741 cm^{-1}に一つのピークが見られたが、結晶のPTHPでは1740 cm^{-1}に一つのピークと1730 cm^{-1}にショルダーが見られた。ARF/PTHPハイブリッドでは、1744 cm^{-1}と1733 cm^{-1}にC=O伸縮振動によるピークが見られたが、1712 cm^{-1}付近の水素結合しているC=O伸縮振動によるピークは見られなかった。この結果からも3600 cm^{-1}のピークは水素結合を受けた－OH伸縮振動によるものではないと考えられた。

5.4 結論

DSCの結果では、ARF/TMBP系、ARF/PTHP系のいずれも常温で相溶性であった。Kwei式のq値はARF/TMBP系では約＋44.6、ARF/PTHP系では－15.9であり、ARFとTMBP間の相互作用は強く、ARFとPTHP間の相互作用は小さいことが分った。ARFにTMBPやPTHPを添加したハイブリッド材料はtanδのピーク温度が高温側にシフトし、ピーク値が高くなった。60℃での安

定性試験では、ARF/TMBP系でTMBPの添加量が50 wt.%までのハイブリッド材料が良好であった。FT-IR測定で、ARF/TMBP系ではARF－TMBP間とTMBP－TMBP間で水素結合を観測したが、ARF/PTHP系ではARFとPTHPの間で水素結合は観測されなかった。ARF/TMBP系が経時安定性が良いのは、ARFとTMBP間が強い分子間水素結合をしているためである。

参考文献

[1] 井上清博、伊藤哲也、松崎生馬、金子核、黒本哲雅、住田雅夫：繊学誌、56, 443（2000）

[2] 井上清博、伊藤哲也、住田雅夫：日本ゴム協会誌、74, 5, 186（2001）

[3] 井上清博、伊藤哲也、三浦正、呉国章、黒本哲雅、住田雅夫：繊学誌、57, 2, 45（2000）

[4] M. Gordon and J. S. Taylor, J. Appl. Chem. (London), 2, 493 (1952)

[5] T. G. Fox, Bull Am. Phys. Soc. 1, 123 (1956)

[6] F. N. Kelley, F. Bueche , J Polym. Sci. 50, 549 (1961)

[7] P. R. Couchman, Macromolecules, 11, 1156 (1978)

[8] J. A. Pomposo, I. Eguiazabal, E. Calahorra and Cortazar, Polym., 34 [1], 95 (1993)

[9] T. K. Kwei, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edn., 22, 307 (1984)

[10] A. T. Slark, Polym. 40, 1935 (1999)

[11] A. A. Lin, T. K. Kwei and Arnost Reiser, Macromolecules, 22, 4112 (1989)

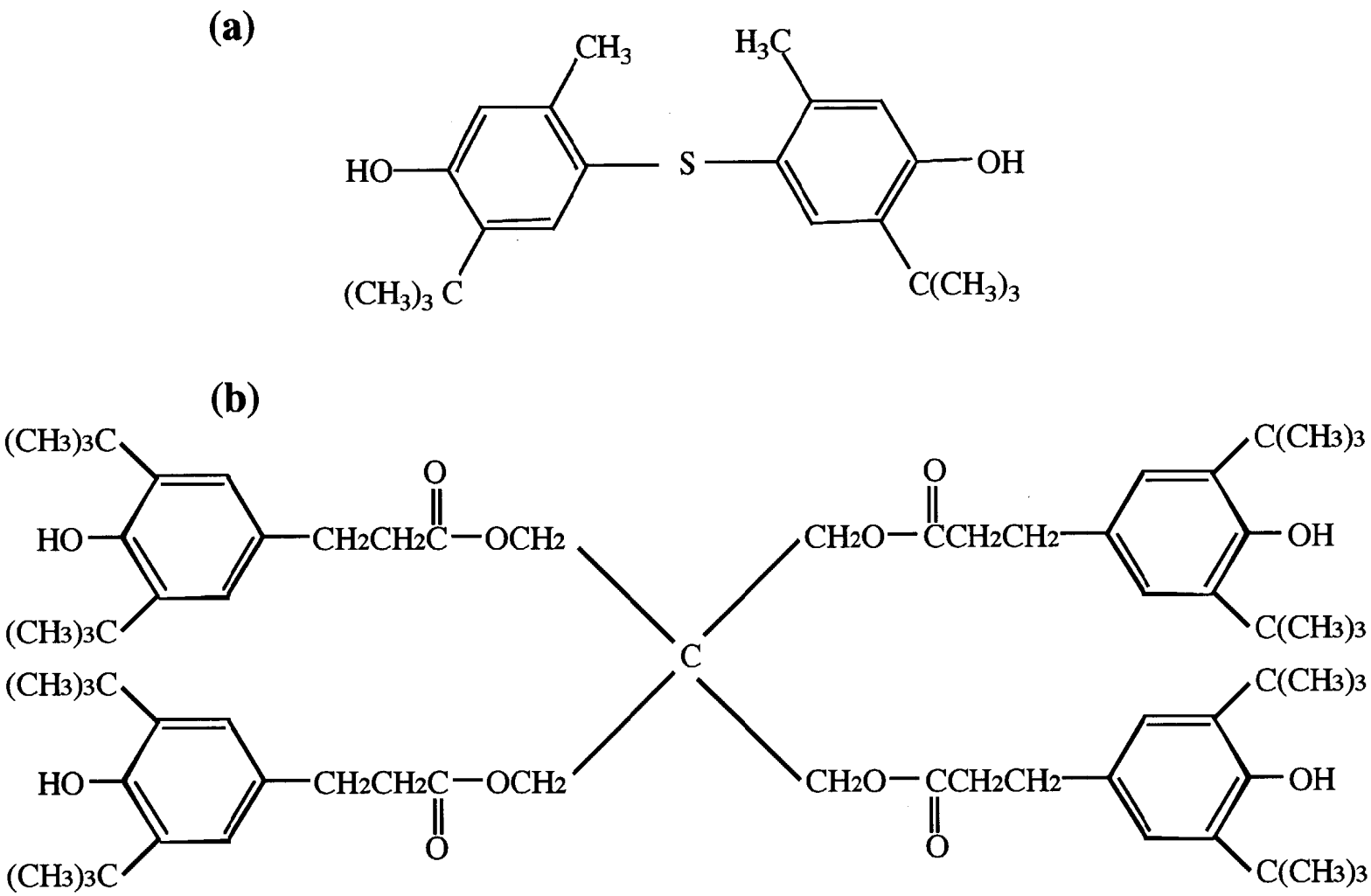


Fig.5-1 Chemical structure of TMBP (a) and PTHP (b).

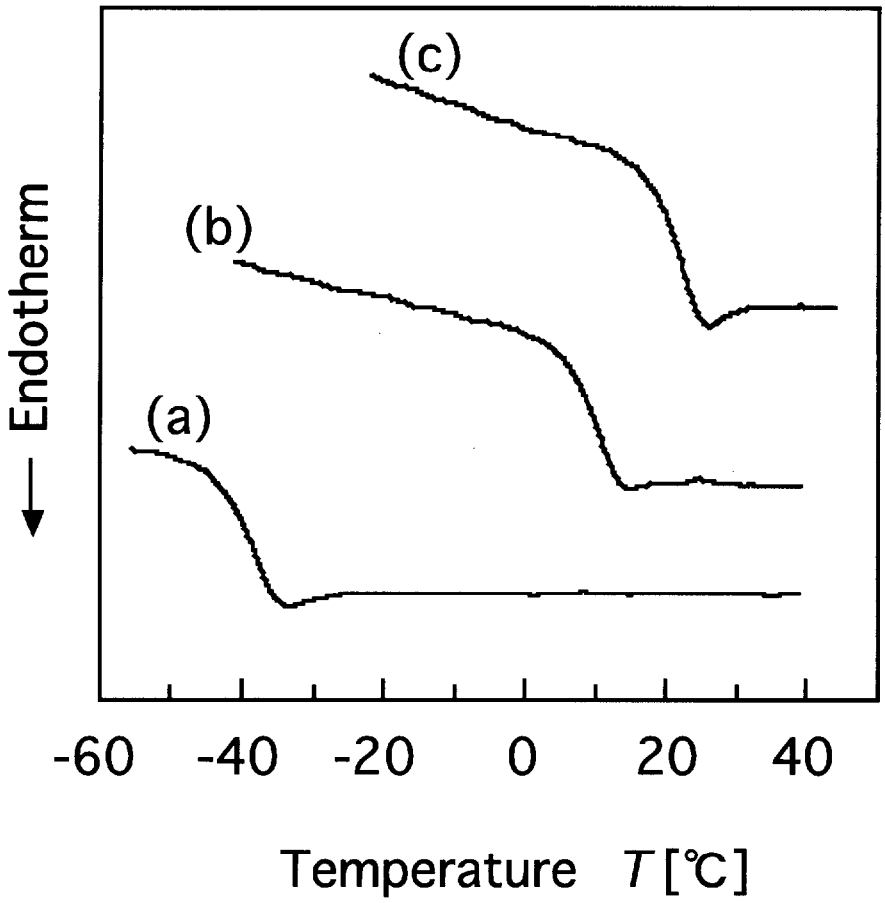


Fig.5-2 DSC curves of ARF and ARF/TMBP composites: (a); ARF, (b); ARF/TMBP (50 wt.%), (c); ARF/ TMBP (66.7 wt.%).

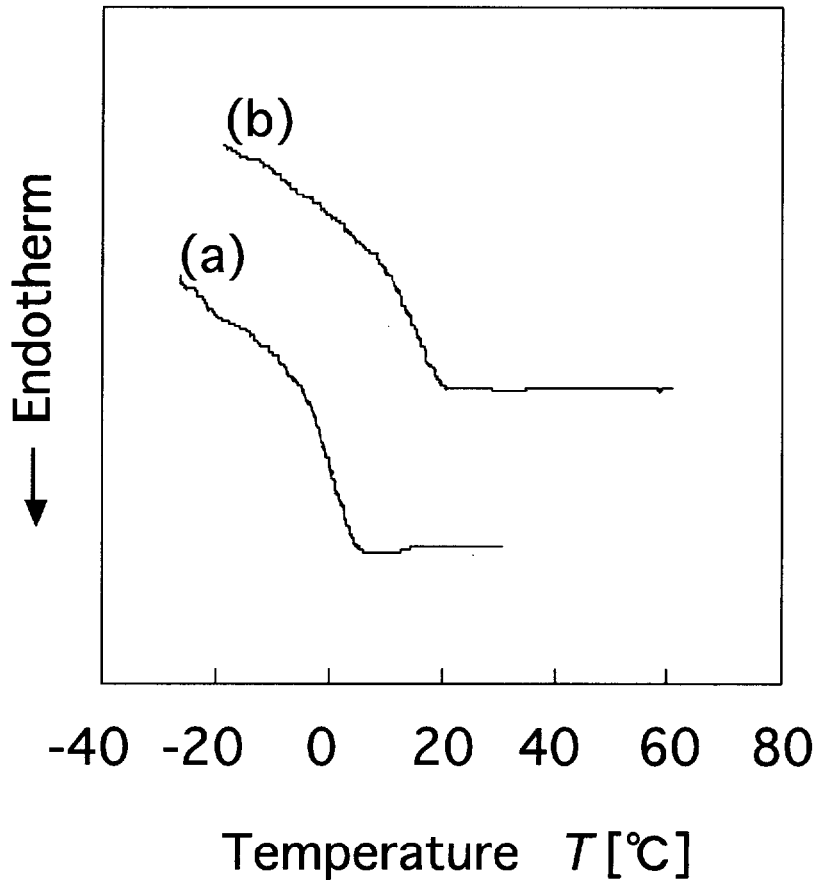


Fig.5-3 DSC curves of ARF/PTHP composites: (a); ARF/PTHP (50 wt.%), (b); ARF/ PTHP (66.7 wt.%).

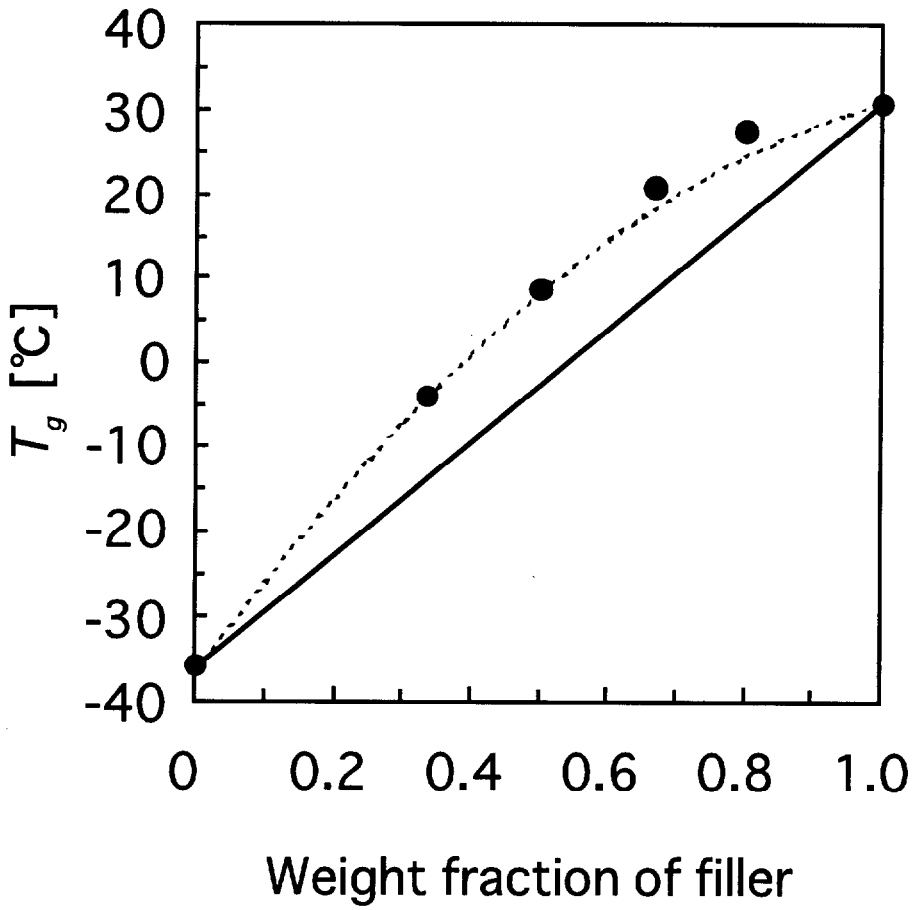


Fig.5-4 **T_g of ARF, TMBP and ARF/TMBP composites v.s. their filler contents measured by DSC.**

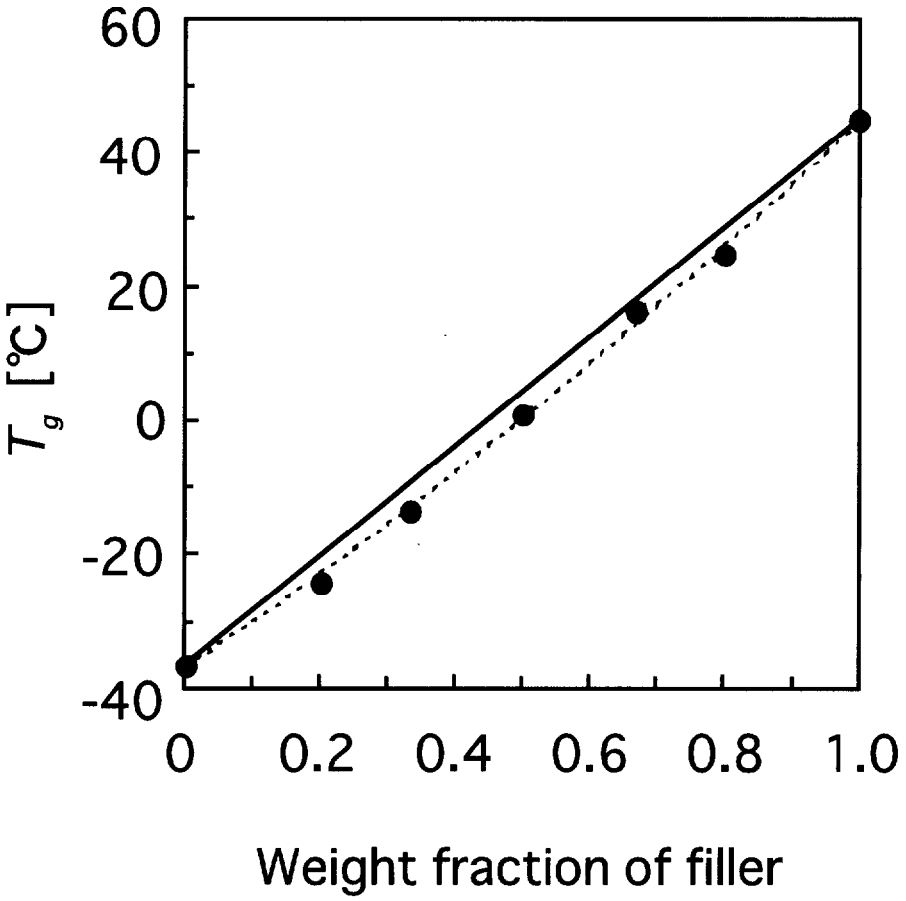


Fig.5-5 **T_g of ARF, PTHP and ARF/PTHP composites v.s. their filler contents measured by DSC.**

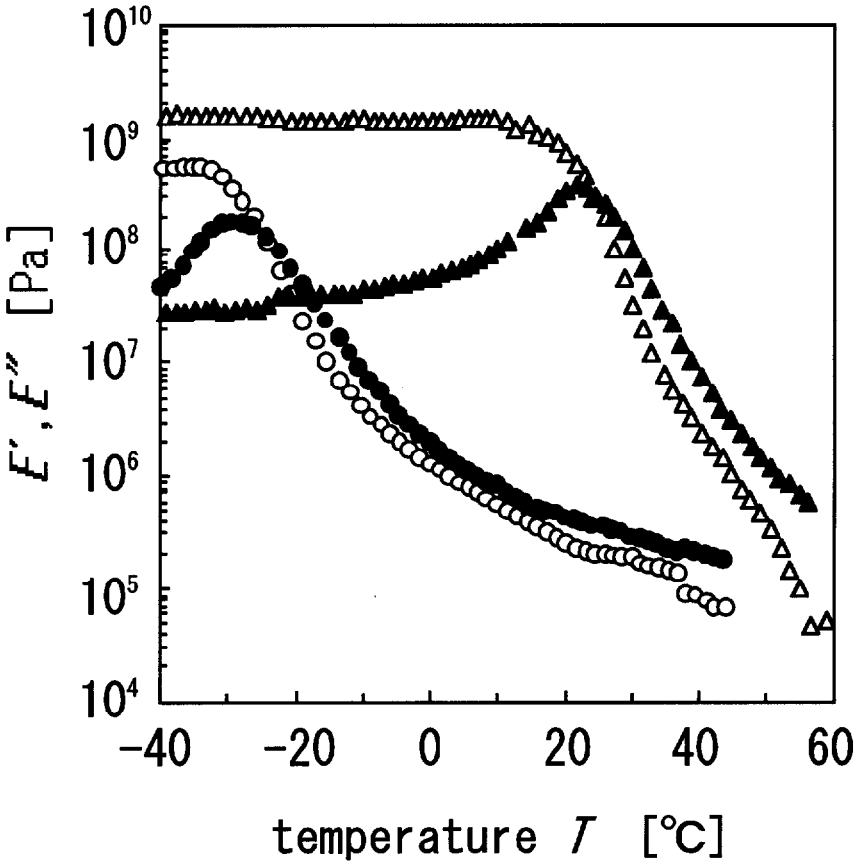


Fig.5-6 Temperature dependence of the storage modulus for ARF (○) and ARF/TMBP (50 wt.%) (△) and loss modulus for ARF (●) and ARF/TMBP (50 wt.%) (▲) at 110 Hz.

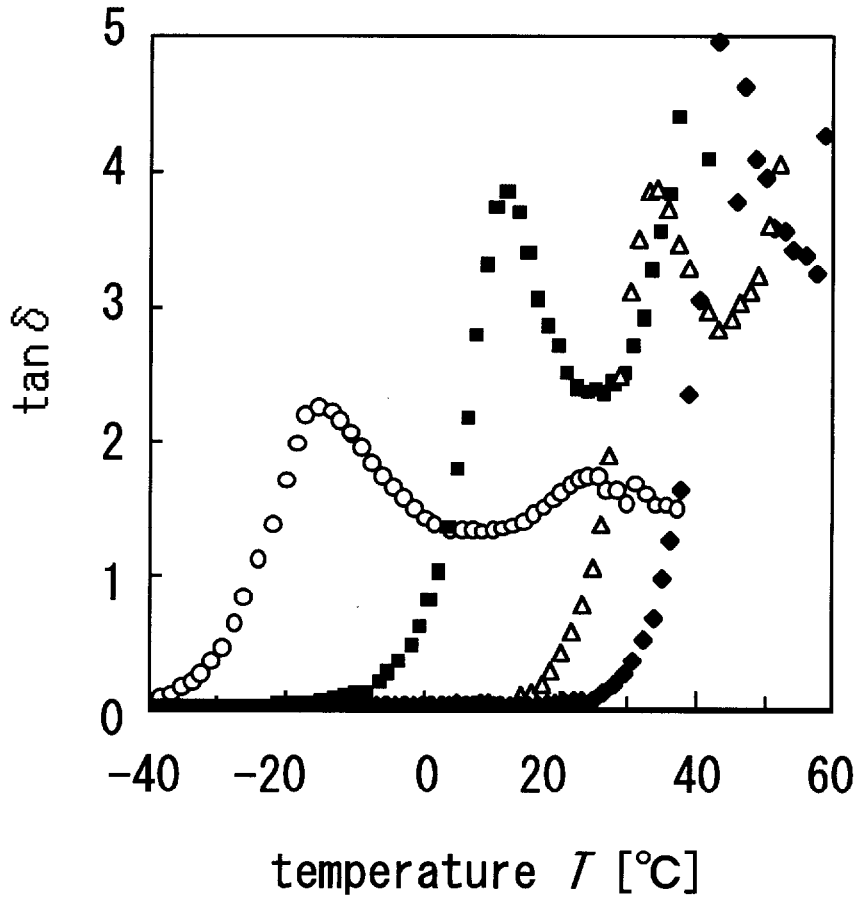


Fig.5-7 Temperature dependence of the tanδ at 110 Hz for ARF (○) and ARF/TMBP (■; TMBP =33.3 wt.%, △; TMBP = 50 wt.%, ◆; TMBP = 66.7 wt.%) composites.

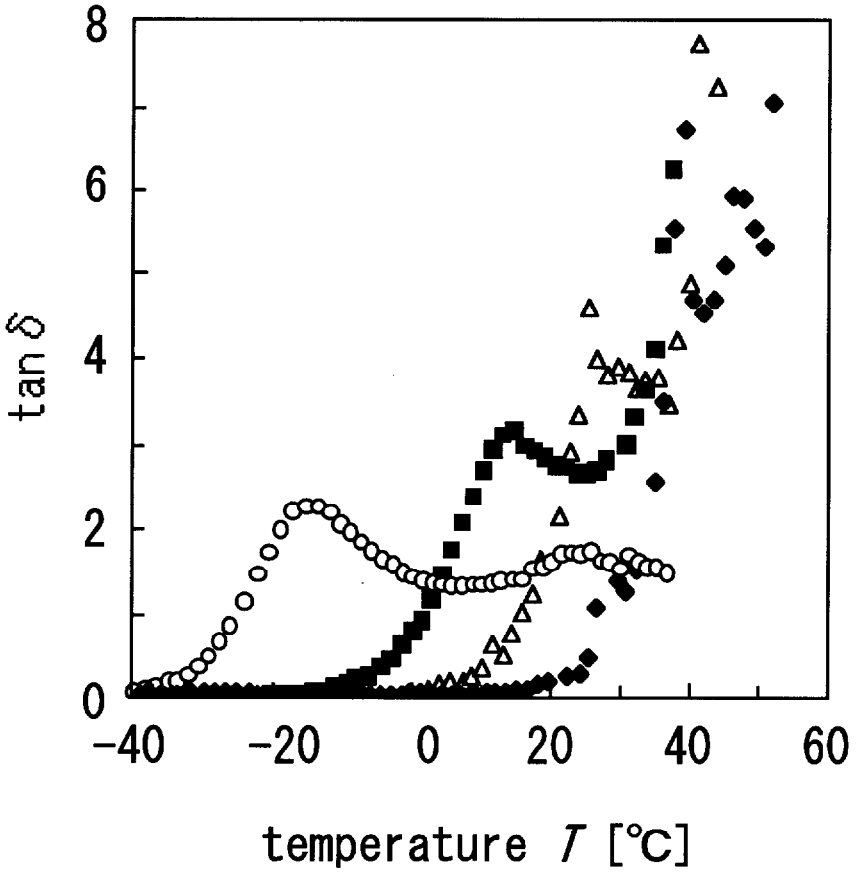


Fig.5-8 Temperature dependence of the tanδ at 110 Hz for ARF (○) and ARF/PTHP (■; PTHP =33.3 wt.%, △; PTHP = 50 wt.%, ◆; PTHP = 66.7 wt.%) composites.

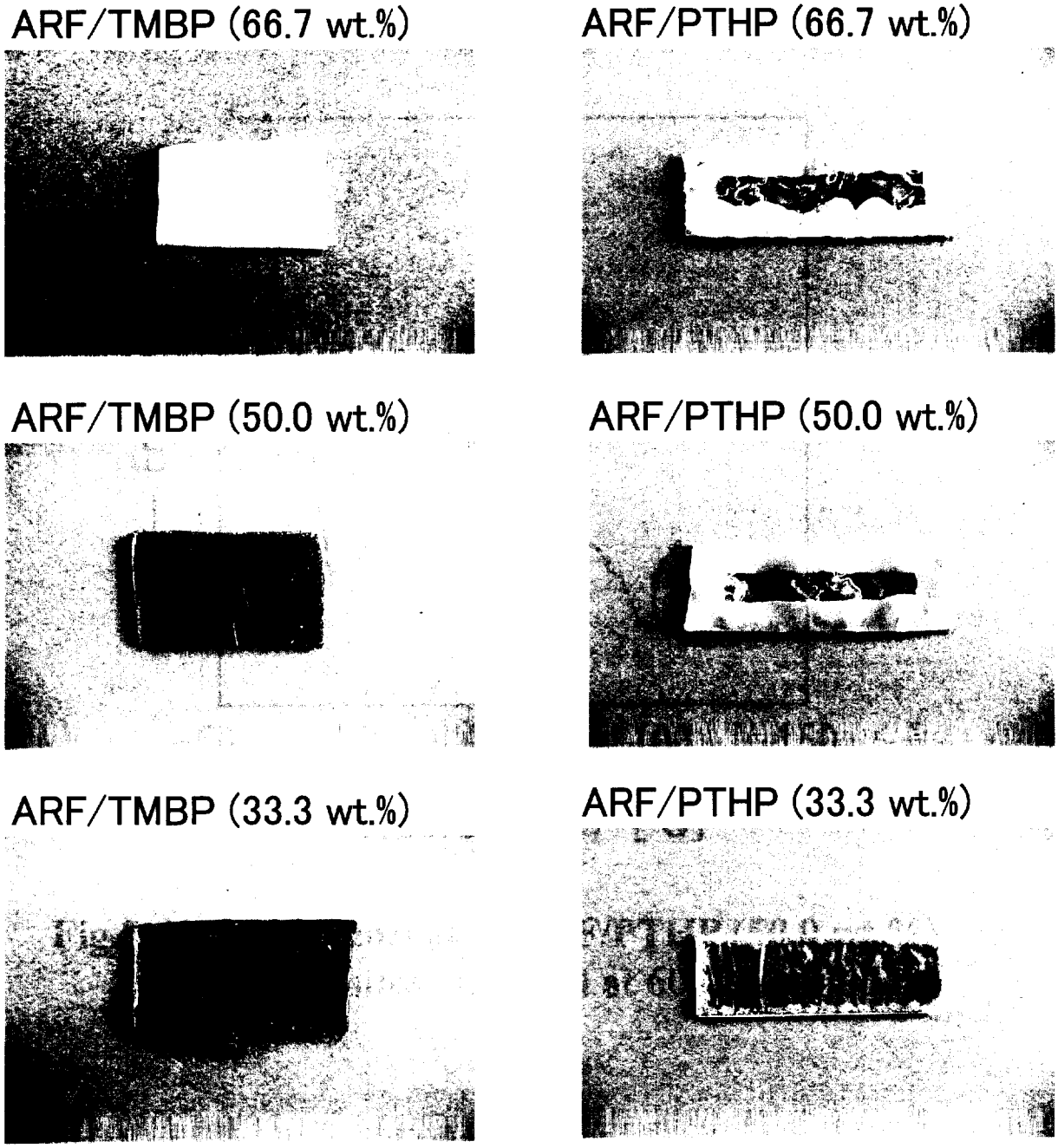


Fig.5-9 Photographs of ARF/TMBP and ARF/PTHP composites annealed at 60℃ for 10 days.

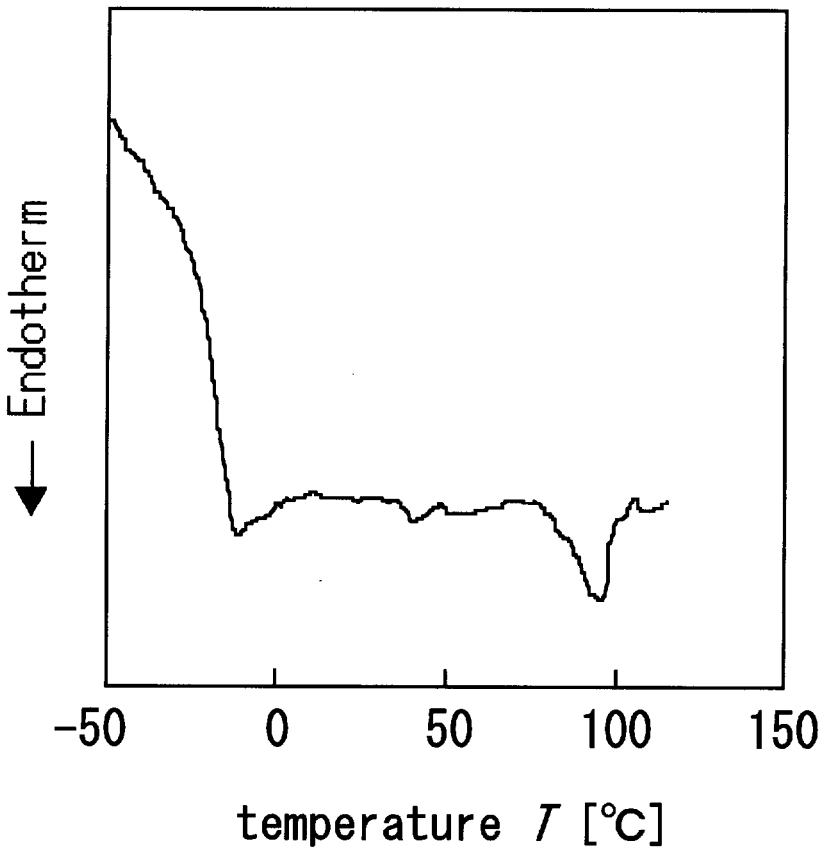


Fig.5-10 DSC curves of ARF/PTHP (50.0 wt.%) composites annealed at 60℃ for 10 days.

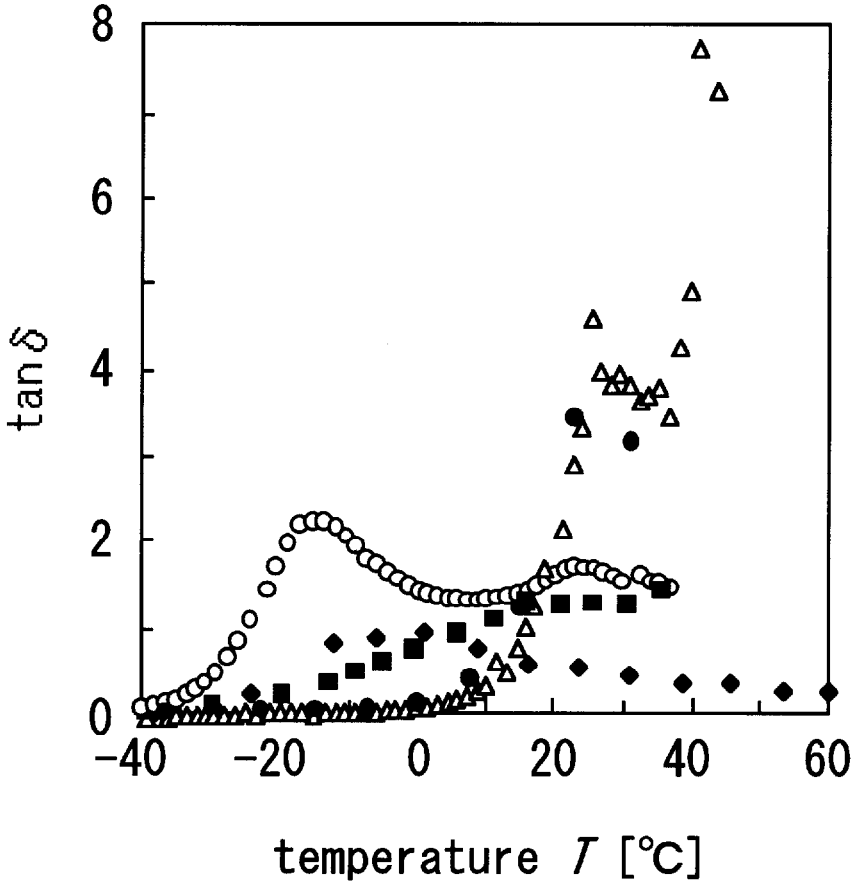


Fig.5-11 Temperature dependence of the tanδ at 110 Hz for ARF (○), ARF/PTHP (50 wt.%) (△) after 1 day, after 3 months (■), annealed at 60℃ for 10 days; outside (◆), annealed at 60℃ for 10 days; inside (●).

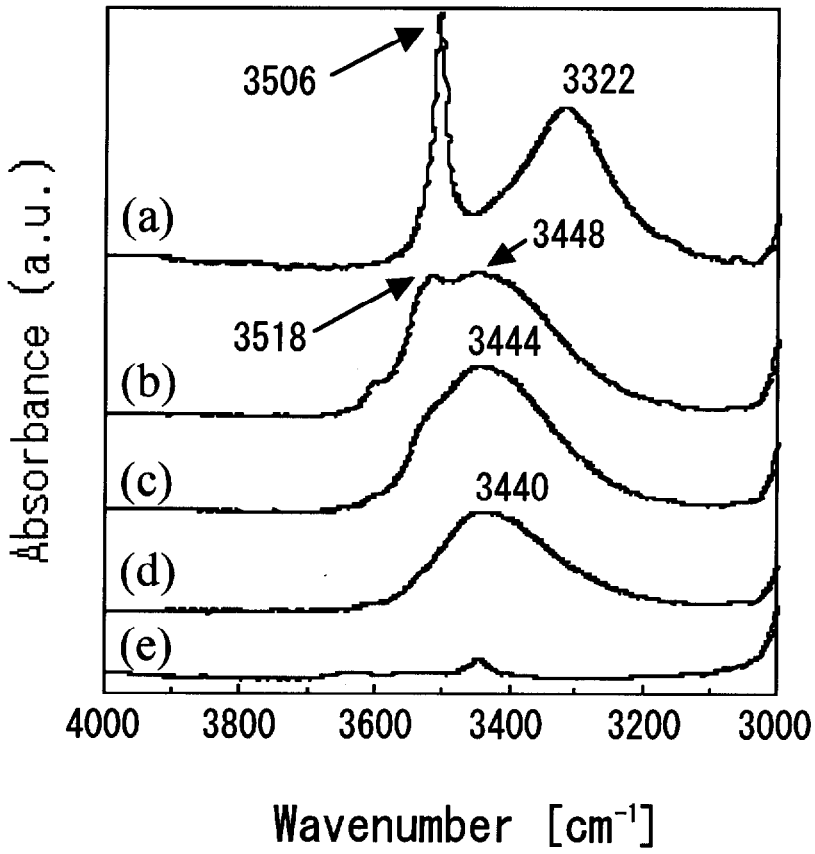


Fig.5-12 FT-IR spectra of ARF, TMBP and AR/TMBP composites: (a) TMBP (crystal), (b) ARF/TMBP (80 wt.%), (c) ARF/TMBP (66.7 wt.%), (d): ARF/TMBP (50.0 wt.%), (e)ARF.

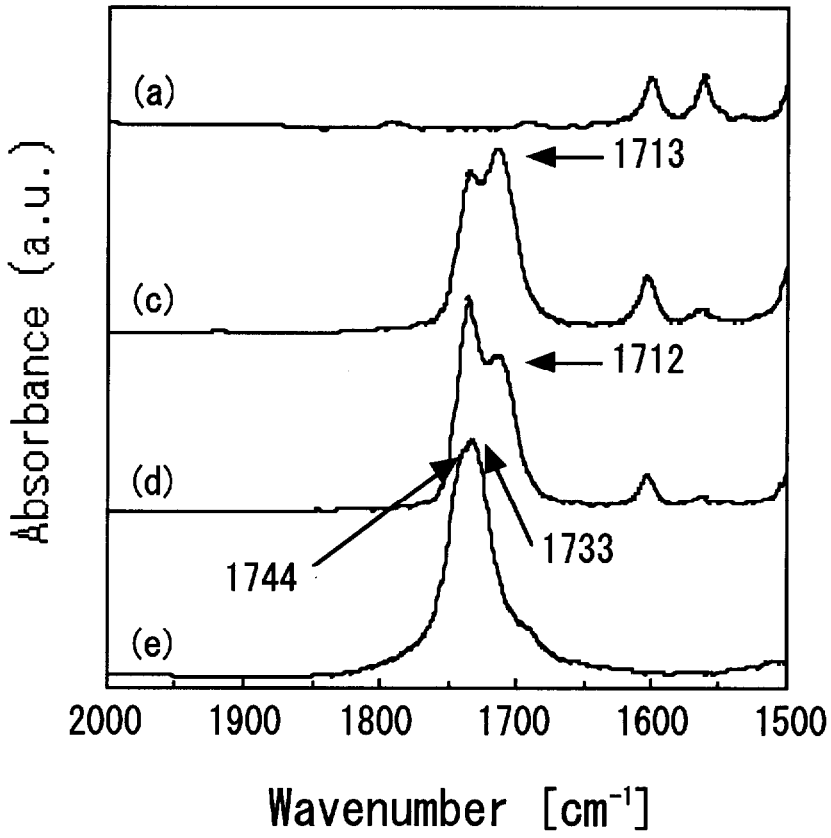


Fig.5-13 FT-IR spectra of ARF, TMBP and AR/TMBP composites: (a) TMBP (crystal), (c) ARF/TMBP (66.7 wt.%), (d): ARF/TMBP (50.0 wt.%), (e)ARF.

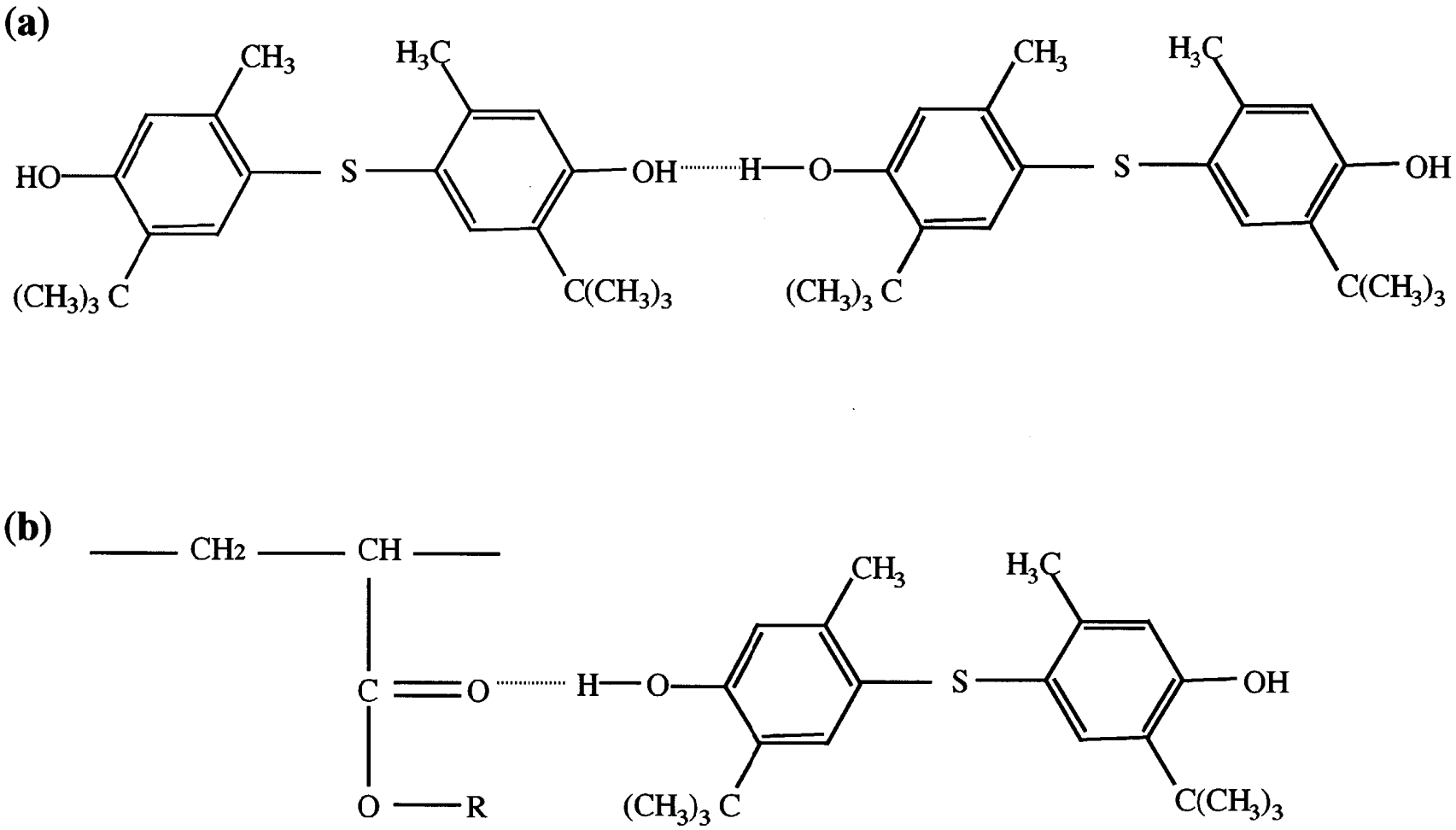


Fig.5-14 Schematic diagram of TMBP-TMBP hydrogen bond (a) and AR-TMBP (b) hydrogen bond.

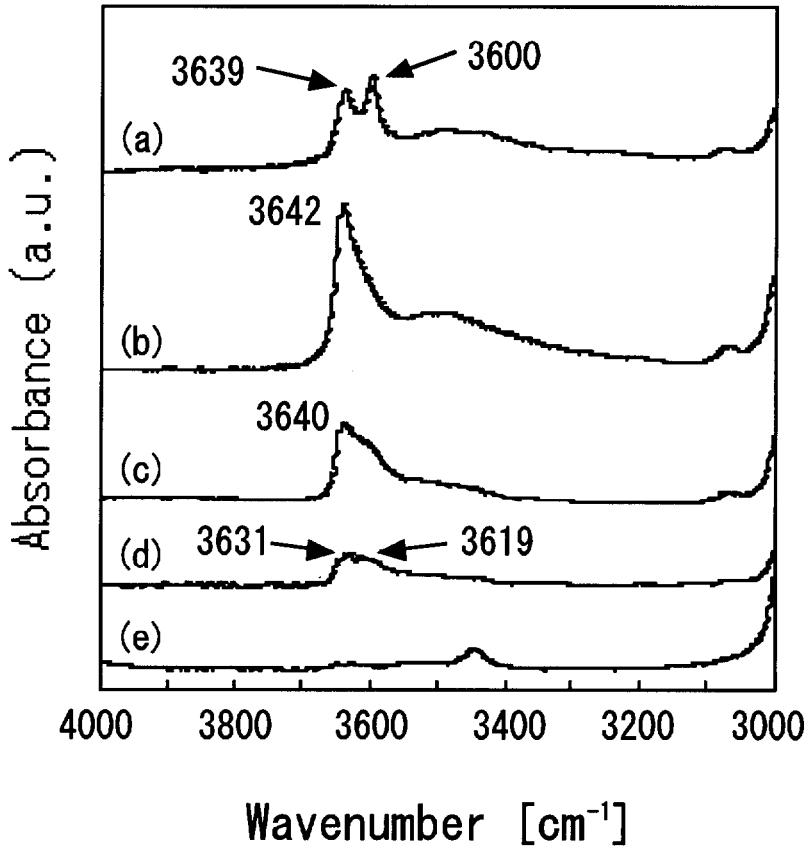


Fig.5-15 FT-IR spectra of ARF, PTHP and AR/PTHP composites: (a) PTHP (crystal), (b) PTHP (amorphous), (c) ARF/PTHP (66.7 wt.%), (d): ARF/PTHP (50.0 wt.%), (e)ARF.

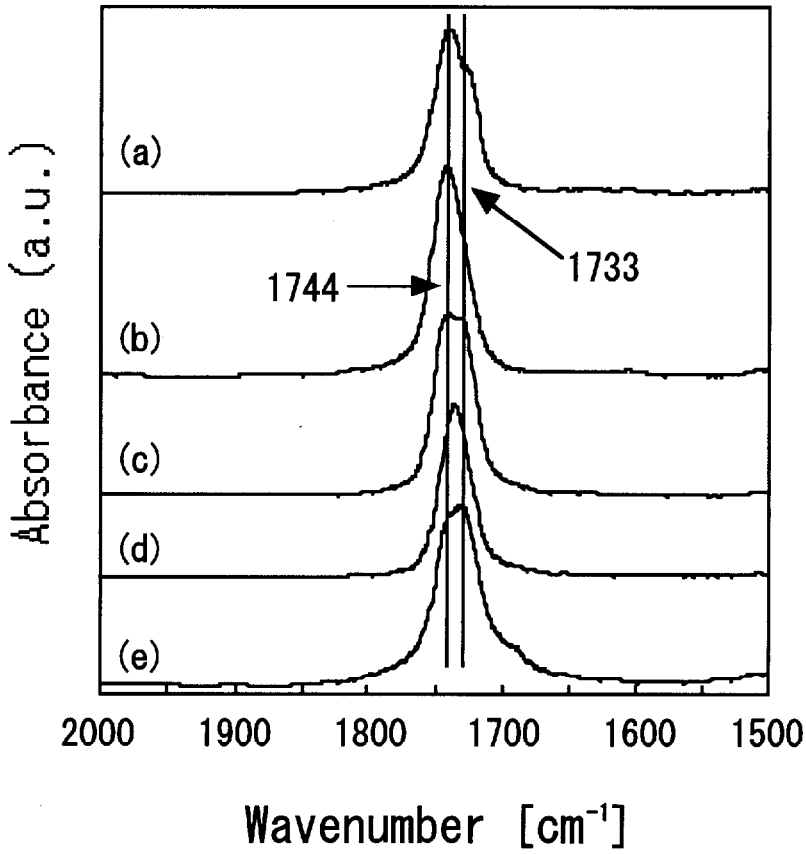


Fig.5-16 FT-IR spectra of ARF, PTHP and AR/PTHP composites: (a) PTHP (crystal), (b) PTHP (amorphous), (c) ARF/PTHP (66.7 wt.%), (d): ARF/PTHP (50.0 wt.%), (e)ARF.

第6章「選択的相溶型有機ハイブリッド材料の制振性能評価」

第6章　選択的相溶型有機ハイブリッド材料の制振性能評価

6.1　緒言

高性能な制振材料として有機ハイブリッド材料の開発が進められているがその中で、ガラス転移点（T_g）の異なるポリマーブレンドによる使用温度範囲の広い制振材料も作製されている [1]。

過去の研究において、塩素化ポリエチレン中にスルフェンアミド系有機低分子を添加した材料の研究が報告されているが [2]、更にtanδ値の高いガラス転移領域の広い有機ハイブリッド材料へと発展させるため、本章では塩素化ポリエチレンとアクリルゴムのポリマーブレンドにスルフェンアミド系有機低分子を添加した3相系のハイブリッド材料を提案した。これにより、各相の特性を生かした高制振かつ使用温度範囲の広い制振材料の実現を試みた。

6.2　実験

6.2.1　材料

マトリックスにはアクリルゴム（poly(ethyl acrylate)　（AR：日本ゼオン（株）Nipol AR31）、塩素化ポリエチレン（Chlorinated Polyethylene）（CPE：昭和電工（株）CPE452（塩素化度45%））を用いた。有機低分子添加剤としてN, N-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide（DBS：大内新興化学（株）ノクセラーDZ）を用いた。Fig.6-1にDBSの構造式を示す。

6.2.2 試料の作製

ハイブリッド材料の作製には、まず二軸ミキシングローラーを用いた。混練温度を60℃で約20分間とした。この混合物をホットプレスにより予熱10分間、脱気1分間、圧力20 MPaで加圧10分間を施した。プレス温度は170℃に設定した。加熱プレス終了後、加圧しながら徐冷してフィルム状に成形し、測定試料とした。フィルム厚は約1 mmとした。

6.2.3 電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察

電界放射型走査電子顕微鏡S-800（（株）日立製作所）を用いて試料の断面を観察した。断面は冷凍破断法で面出しした後、イオンエッチングを施して測定に用いた。

6.2.4 示差走査熱量測定（DSC）

測定装置は熱流束型のDSC-50D（（株）島津製作所）を用いた。昇温速度は10℃/minとし、測定温度範囲は－50～＋100℃とした。約10 mgの各種試料をアルミパンを用いて密封し、乾燥窒素雰囲気下で測定を行った。

6.2.5 動的粘弾性（DMA）測定

制振性能の指標である損失正接（tanδ）の測定は、粘弾性測定装置DVA-200S（（株）アイティー計測制御）を用いて評価した。測定は引っ張りモードで行った。測定周波数は50 Hzとした。昇温速度は5℃/minとし、測定温度範囲は－50～＋100℃とした。試料のサイズは、つかみ間長20 mm×幅約5 mm×厚さ約1 mmとした。

6.3 結果及び考察

6.3.1 ポリマー間の相溶性

Fig.6-2にAR/CPEポリマーブレンドのSEM写真を示す。(a)はAR/CPEの重量比（wt.%）が25/75、(b)は50/50、(c)は75/25である。黒い部分がARで白い部分がCPEである。(a)ではARとCPEが相互に入り組んだ形態をとっている。(b)、(c)ではARが連続相でCPEが分散相の海-島構造をとっており、これらの状態ではポリマー同士が相分離していると考えられる。

6.3.2 マトリックスと有機低分子間の相溶性

AR/CPEポリマーブレンドにDBSを添加した。AR/CPE/DBS（AR/CPE：DBS＝50：50）ハイブリッド材料のDSC曲線をFig.6-3に示す。CPEは2.7℃にガラス転移点（T_g）を示した。CPE/DBSハイブリッド材料(a)ではT_gが10.5℃にシフトした。これより、DBSはCPEに対する相溶性に優れていることが分かった。ARをブレンドされたハイブリッド材料は2段階のガラス転移が見られ、ARのブレンド比の増加に伴って低温側の転移量が多くなった。CPEのブレンドされていない(e)においては明確な2段階のガラス転移が現れた。ARのT_gは－13.4℃であるので、低温側はAR、高温側はCPE/DBSによる転移であると考えられる [3]。以上より、DBSはポリマーブレンドのマトリックス内において、CPEに選択的に相溶していると考えられる。

6.3.3 AR／CPE／DBSハイブリッド材料の動的粘弾性

Fig.6-4にAR/CPE/DBSハイブリッド材料の損失係数（tanδ）の温度依存性を

示す。CPE/DBSサンプル（○）では、約35℃にピークが観測された。これはDSC測定によるCPEとDBSの相溶性の結果と一致する。ARがブレンドされたハイブリッド材料は、低温側にARのガラス転移に起因するもう一つのピークが現れた。この第一ピークはARのブレンド比が増加するにつれて急激に増大し、ピーク温度も高温側にシフトした。これに対し、ハイブリッド材料中のARのブレンド比が少ないサンプル（◇、△）では、CPE/DBSに起因する第二ピークに変化はほとんど見られなかった。しかしながら、ARのブレンド比がCPEより多いサンプル（■）では、CPE/DBSのピークは低下した。過去の研究において、CPEに対するDBSの重量分率が80 wt.%を超えると相の状態が変化し、CPE同士の凝集力が働きにくくなることが報告されている[3]。これにより、ハイブリッド中でのCPEの割合が少ない材料においては、ARとCPE/DBSの相互作用が変化し、CPE/DBSのピークが低下したと考えられる。この様に、ARとCPE/DBSそれぞれに起因するピークは離れており、動的粘弾性の見地からも、CPE/DBSに起因するピークの低下が少ないため、DBSはCPEに選択的に相溶していると考えられる。

次に、AR/CPE/DBSハイブリッド材料の制振性能を評価した。tanδのピーク領域を基に、ガラス転移領域のtanδのピーク面積（*TA*）を指標とした[4]。Fig.6-5に制振性能換算曲線の例を示す。本研究では、ガラス転移領域は、貯蔵弾性率（E'）の低温屈曲点（$T(E'_g)$）から高温屈曲点（$T(E'_r)$）の間とした。図中の網目を掛けた領域が*TA*である。*TA*の大きいハイブリッド材料は、広い温度範囲で高いtanδ値を発現させるため制振性能の優れた材料であると考えられる。Table 6-1にハイブリッド材料サンプルの$T(E'_g)$、$T(E'_r)$、ΔT、

tanδピーク温度、ピーク値及び*TA*換算結果を示す。表中のAR/CPE/DBSハイブリッド材料においては、37.5/12.5/50 wt.%サンプルがtanδの第一ピーク値が最も高く、Δ*T*の範囲も最も広いため、*TA*が最大となった。この原因として、DBS重量分率が多い材料はCPE/DBSの相の状態が異なり、Δ*T*の範囲を広げたためと考えられる。すなわち、DBSがポリマーブレンドと同量で一定のとき、CPEに対するARのブレンド比が高いハイブリッド材料が良好な制振性能を持つと考えられた。これらの結果より、3成分系ハイブリッドは2成分系ハイブリッドより制振性能の向上に対し有効であると考えられた。

6.4 結論

ARとCPEのポリマーブレンドは相分離しており、DBSを添加したところ、CPE相に選択的に相溶した。AR/CPE/DBSハイブリッド材料のtanδの温度依存性曲線において、AR、CPE/DBSそれぞれに起因する二つのピークが現れ、両者の温度特性を生かした制振材料を作製する可能性が示された。ガラス転移領域が広くなり、その領域のtanδのピーク面積が大きくなる最適の混合比が存在し、AR/CPE、AR/DBS、CPE/DBSのような2成分系の組み合わせよりも3成分系が有用であることが分かった。

参考文献

[1] P.G. de Gennes, J. Chem. Phys., 55, 572 (1991)

[2] 井上清博、伊藤哲也、松崎生馬、金子核、黒本雅哲、住田雅夫、繊維学会誌、57、2、43 (2001)

[3] 金子核、浅井茂雄、住田雅夫:繊維学会年次大会予稿集, 2B02, G-92 (1999)

[4] R.Hu, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, R. A. Pearson, A. Hiltner, S. G.Mylonakis, L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1501 (1997)

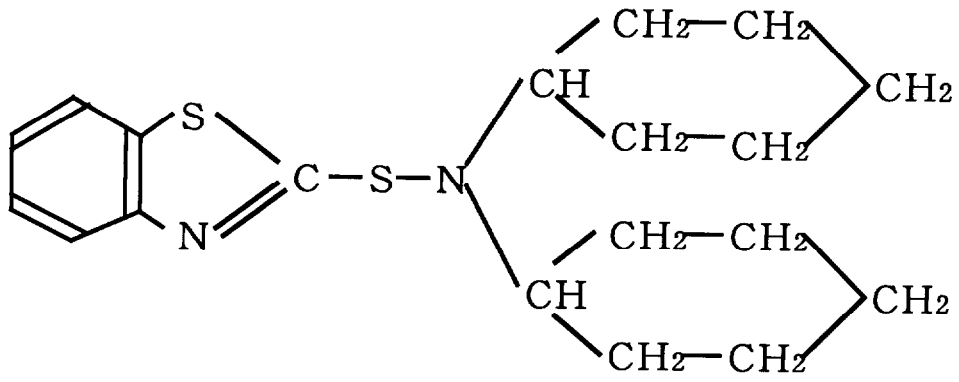


Fig.6-1 The chemical structure of N, N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide (DBS).

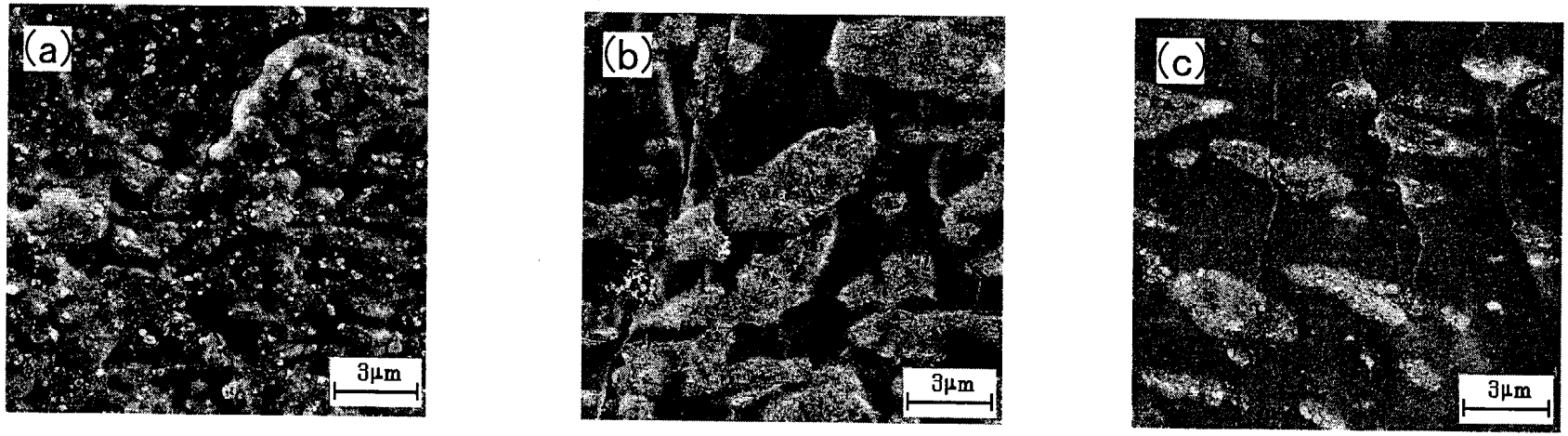


Fig.6-2 SEM micrographs of AR/CPE 25/75 wt.% (a), 50/50 wt.% (b), and 75/25 wt.% (c) blends.

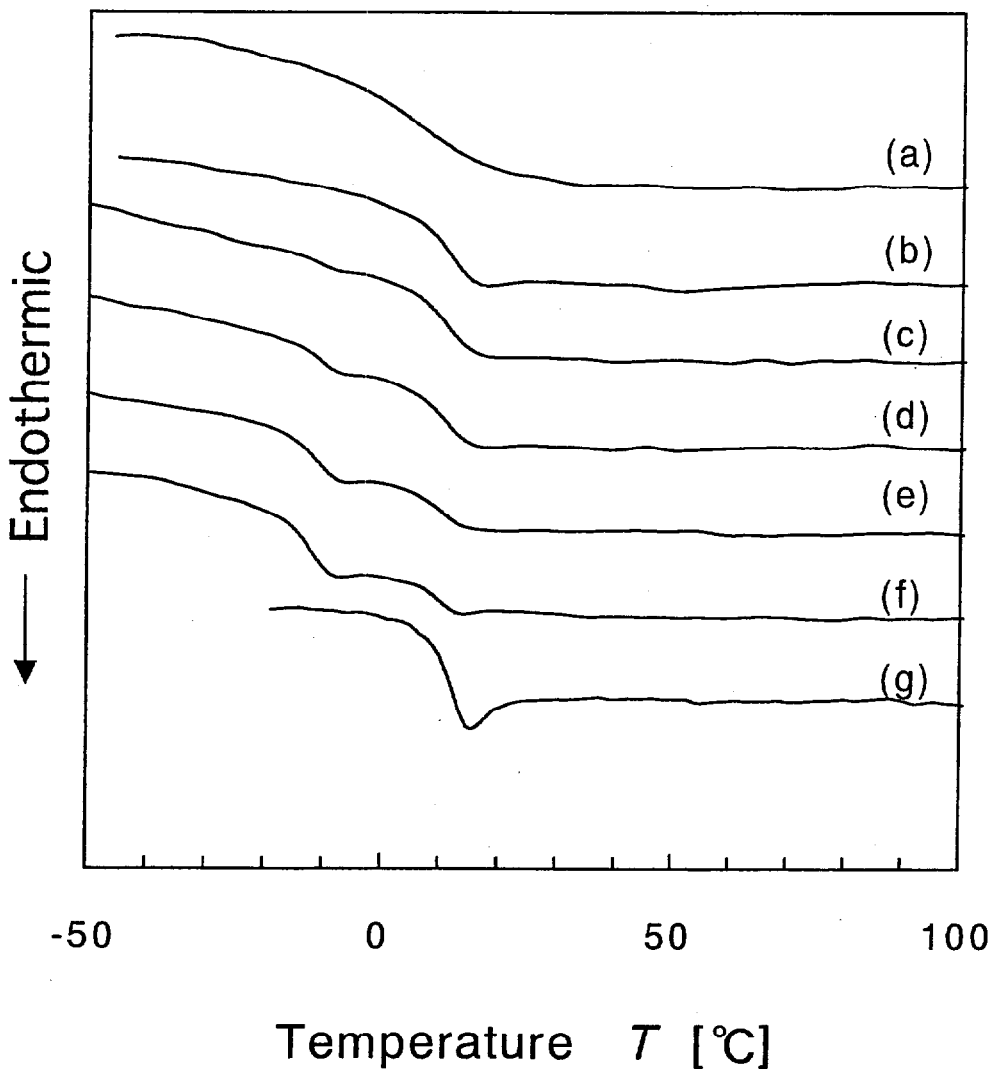


Fig.6-3 DSC curves of CPE (a), CPE/DBS (b), AR/CPE/DBS (c ; 12.5/37.5/50 wt.%, d ; 25/25/50 wt.%, e ; 37.5/12.5/50 wt.%), AR/DBS (f ; 50/50 wt.%) and DBS (g).

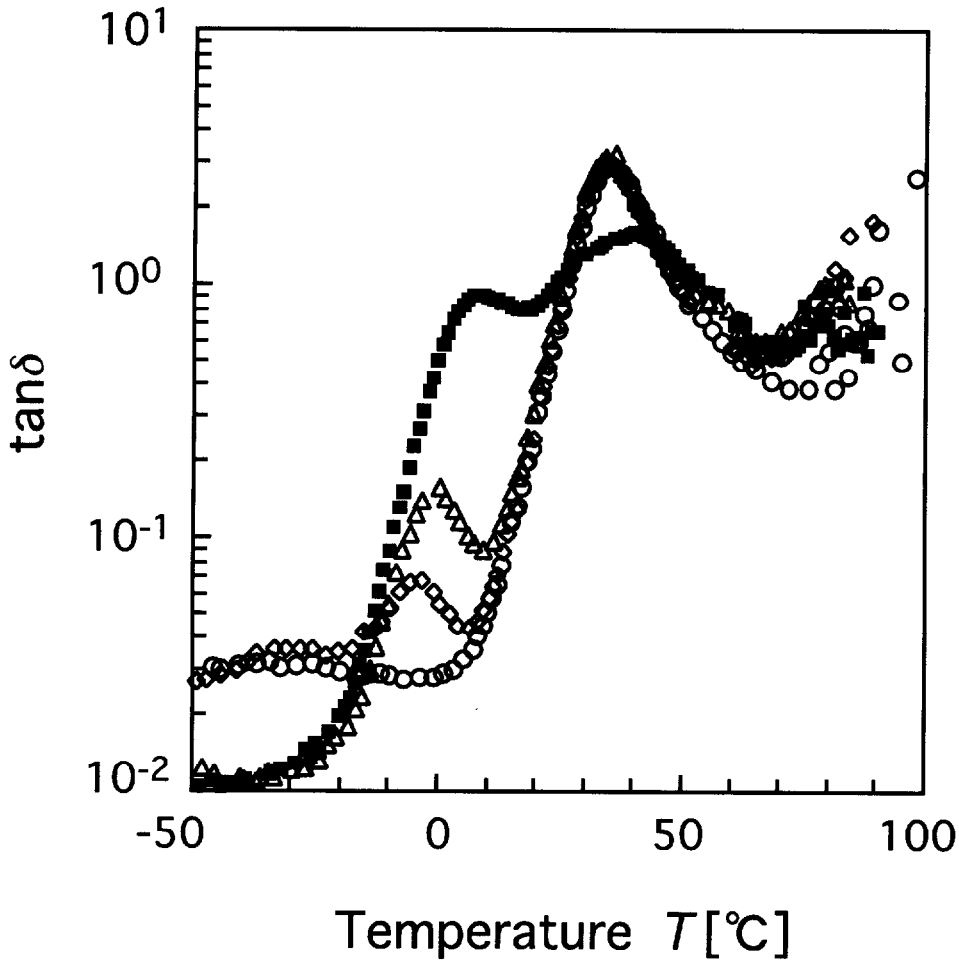


Fig.6-4 Temperature dependence of tanδ at 50 Hz for AR/CPE/DBS composites (○; 0/50/50 wt.%, ◇; 12.5/37.5/50 wt.%, △; 25/25/50 wt.%, ■; 37.5/12.5/50 wt.%).

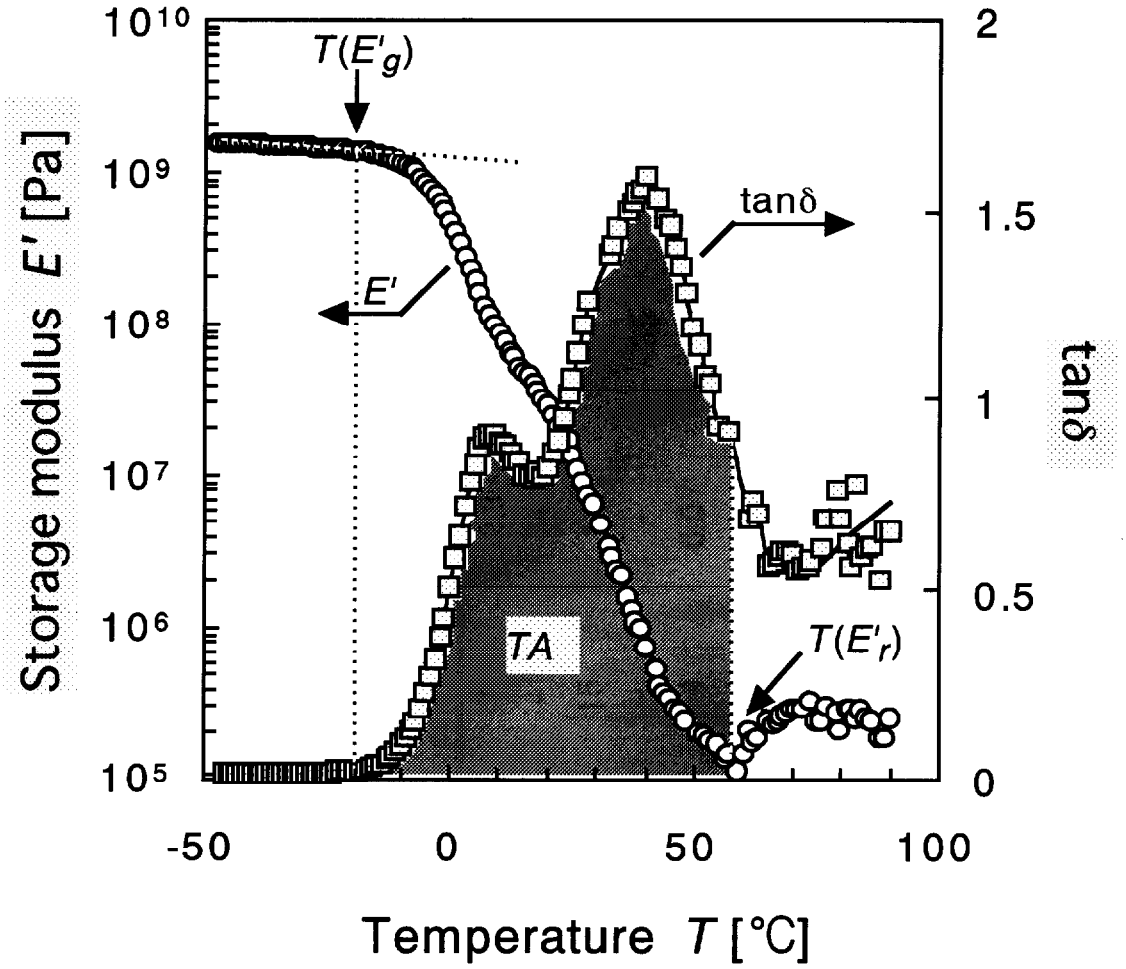


Fig.6-5 Example of schematic diagram method for calculating damping performance (tanδ area , *TA*).

Table 6-1 Damping performance data of AR/CPE/DBS composite materials.

	$T(E'g)$ [°C]	$T(E'r)$ [°C]	ΔT [K]	First peak tan δ peak [°C]	First peak tan δ peak value	Second peak tan δ peak [°C]	Second peak tan δ peak value	TA
AR	−16	47	63	7	2.3	–	–	54.8
CPE	−13	62	75	–	–	29	1.1	38.9
AR/CPE (50/50wt.%)	−20	48	68	15	1.2	–	–	48.4
CPE/DBS (50/50wt.%)	−10	44	54	–	–	35	2.9	45.6
AR/CPE/DBS (12.5/37.5/50wt.%)	−7	43	50	−4	0.07	34	3.0	45.7
AR/CPE/DBS (25/25/50wt.%)	−14	50	64	−1	0.16	36	3.2	51.7
AR/CPE/DBS (37.5/12.5/50wt.%)	−18	55	73	9	0.9	40	1.6	62.0
AR/DBS (50/50wt.%)	−17	17	34	8	1.9	42	1.9	32.3

第7章「アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の動的粘弾性挙動に及ぼす炭素繊維充填効果」

第7章　アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の動的粘弾性挙動に及ぼす炭素繊維充填効果

7.1　緒言

広い温度範囲で粘弾性的損失が大きい有機ハイブリッド材料の作製を実現することを試みた。本研究では高分子マトリックスとしてアクリルゴムを用いた。アクリルゴムはそれ自体が広い温度範囲で大きい損失を示すが、これに、有機低分子の4,4'-thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)を添加することにより更に大きな損失を示した。このハイブリッド材料の制振特性及びその要因を調査する研究を行った。

制振材料を実用的に考えた場合、優れた制振性能とともに適度な剛性が要求される。制振性能の指標である損失係数（tanδ）は損失弾性率（E''）と貯蔵弾性率（E'）の比（E''/E'）である。この式より、E'を増加させるとtanδが低下することは明白である。材料のE'を増加させ、かつtanδの低下を抑えられれば、高制振かつ高弾性を両立する制振材料を実現する可能性が生ずる。そのためには、E''の増加も必要である。そこで、材料の弾性を効率的に増大させることができると考えられる炭素繊維を用い、有機ハイブリッド材料に対する充填効果について検討した [1]。

7.2　実験

7.2.1　材料

マトリックスにはアクリルゴム（poly(ethyl acrylate) , AR：日本ゼオン（株） Nipol AR31）を用いた。有機低分子添加剤として4,4'-thio-bis(3-

methyl-6-tert-butylphenol)（TMBP：精工化学（株） ノンフレックスBPS-R）を用いた。各成分の構造をFig.7-1に示す。炭素材料としては、気相成長炭素繊維（CF：昭和電工（株）VGCF）を用いた。CFの平均直径は0.1 μm、平均長は10 μmである。

7.2.2 試料の作製

ハイブリッド材料の作製には、まず二軸ミキシングローラを用いた。混練温度を60℃で約20分間とした。この混合物をホットプレスにより、予熱10分間、脱気1分間、圧力20 MPaで加圧10分間を施した。プレス温度は全て120℃に設定した。加熱プレス終了後、加圧しながら徐冷してフィルム状に成形し、測定試料とした。

7.2.3 示差走査熱量測定（DSC）

測定装置は熱流束型のDSC-50D（（株）島津製作所）を用いた。昇温速度は10℃/minとし、測定温度範囲は－50～+175℃とした。ただし、TMBP単体は上限を200℃とした。約10 mgの各種試料をアルミニウムパンを用いて密封し、乾燥窒素雰囲気下で測定を行った。

7.2.4 動的粘弾性（DMA）測定

貯蔵弾性率（E'）、損失弾性率（E''）及び損失正接（tanδ）の測定は、粘弾性測定装置DVA-200S（（株）アイティー計測制御）を用いて評価した。測定は引っ張りモードで行った。昇温速度は5℃/minとし、測定温度範囲は－40～+100℃とした。動的ひずみは0.1%とした。測定周波数は100 Hzとした。

試料のサイズは、つかみ間長20 mm×幅約5 mm×厚さ約1 mmとした。

7.2.5 赤外吸収スペクトル（FT-IR）測定

赤外吸収スペクトル測定はJASCO FT/IR-620（日本分光（株））を用いた。積算回数を100回、分解能を4 cm^{-1}とし、全て室温で測定した。

7.2.6 電子顕微鏡（FE-SEM）による観察

電界放射型走査電子顕微鏡S-800（（株）日立製作所）を用いて試料の断面を観察した。断面は冷凍破断法で面出しした後、イオンエッチングを施して測定に用いた。

7.3 結果及び考察

7.3.1 AR/TMBPハイブリッド材料の性質

7.3.1.1 動的粘弾性

Fig.7-2にAR及びAR/TMBPハイブリッド材料のtanδの温度依存性を示す。ARのピーク温度は7℃で、ピーク値は2.3であった。一方、TMBPを28 vol.%添加したハイブリッド材料のピーク値は26℃で3.6、TMBPが43 vol.%では39℃で3.9、50 vol.%では43℃で4.7であった。このように、TMBPの添加量の増加に伴ってtanδのピーク値は上昇し、ピーク温度は高温側にシフトした。これらのピークのシフトはガラス転移点の上昇によるものである。したがって、TMBPはARに対し、ガラス転移点を降下させてtanδを上昇させる可塑剤やガラス転移点を上昇させてtanδを降下させる無機物粒子とは異なる効果、つまり逆可塑剤的効果を及ぼしていることが分かった。

7.3.1.2 マトリックスと有機低分子間の相溶性

次に、ハイブリッド材料の熱物性を評価するためにDSC測定を行った。Fig.7-3にTMBP、AR及びAR/TMBPハイブリッド材料のDSC曲線を示す。TMBP (a)では162.9℃に融解に基づく吸熱ピークを有することが分かった。AR (b)は－13.4℃にガラス転移点（T_g）を有した。AR/TMBP（50 vol.%）ハイブリッド材料 (c)ではT_gが16.0℃に上昇した。また、TMBPに見られた吸熱ピークは消失したことから、TMBPはARに対する相溶性に優れていることが分かった。

7.3.1.3 分子間結合

ARとTMBPの相互作用を調べるためにFT-IR測定を行った。Fig.7-4にTMBP、AR及びAR/TMBP（50 vol.%）ハイブリッド材料の赤外吸収スペクトルを示す。(Ⅰ)図はO－H伸縮振動の領域、(Ⅱ)図はC=O伸縮振動の領域をそれぞれ示す。(Ⅰ)図からは、TMBP (a)の3500 cm^{-1}近辺に見られる自由なO－H伸縮振動のピークと3426 cm^{-1}近辺に分子間結合したO－H伸縮振動のピークが見られた [2, 3]。これより、TMBP単体は自由な－OH基と自己会合を生じている箇所があることが分かった。AR/TMBP（50 vol.%）(b)では3434 cm^{-1}近辺のピークのみが見られ、3500 cm^{-1}のピークは消滅した。一方、(Ⅱ)図からは、AR (c)では1726 cm^{-1}近辺に自由なC=O伸縮振動の大きなピークが確認された [2, 3]。AR/TMBP（50 vol.%）(b)ではこのピークが低下してブロードになっており、自由なC=O基の数は減少したことを示唆した。以上の結果より、AR/TMBPハイブリッド材料ではTMBPの－OH基とARのC=O基による水

素結合が生ずることが示された。

Fig.7-5にAR/TMBP（50 vol.%）ハイブリッド材料のSEM写真を示す。(a)は60℃で成形した試料、(b)は120℃で成形した試料の断面である。(a)ではARとTMBPが相分離した海－島構造になっているが、(b)は両者が均一に分散していることが分かる。(a)はIR測定において3426 cm^{-1}の他に3500 cm^{-1}の自由なO－H伸縮振動ピークも見られたことから、AR/TMBPハイブリッド材料において、ARとTMBPをほぼ完全に水素結合させるには十分な成形温度が必要である。本研究においては120℃であれば十分であると考えられた。また、より高温で成形した試料においても120℃で成形した試料と同様の結果が得られた [1]。(a)のDMA測定からは、tanδピーク値は2.9（35℃）となり、(b)の4.7（43℃）よりも制振性能が低下する傾向が見られた。以上の結果より、ARと水素結合していないTMBPは自己会合しており、それは制振性能を低下させるので、本材料の制振性能の向上のためにはTMBPを充分にARと水素結合させる必要があるといえる。

7.3.2 動的粘弾性挙動に対する炭素繊維の充填効果

Fig.7-6にAR/TMBP（28 vol.%）/CF（10 vol.%）ハイブリッド材料のSEM写真を示す。CFは有機ハイブリッド材料中で、混練により2 μm程度に折れて一様に分散しているため、マクロ的には異方性を示さないものとみなせる。

Fig.7-7にAR、AR/TMBP（28 vol.%）及びAR/TMBP（28 vol.%）/CF（3 vol.%、10 vol.%）ハイブリッド材料の貯蔵弾性率（E'）の温度依存性を示す。これ以降、Fig.7-2においてtanδのピーク値が室温領域（26℃）で発現

するTMBP添加量（28 vol.%）を基本とした。Fig.7-7より、ARにTMBPを添加することでガラス転移領域においてE'が増加したことが分かる。Fig.7-2ではTMBP添加量に伴いtanδのピーク値が単調増加しているが、同様にE'もTMBP添加量に伴い増加することが分かっている [1]。また、AR/TMBPへのCF充填量の増加に伴い、E'は全領域において上昇することが明らかとなった。26℃においてはAR/TMBPのE'が6.0×10^6 Paであるのに対し、CFを3 vol.%充填することによって1.8×10^7 Pa、10 vol.%で4.0×10^7 Paと、それぞれ約3.0倍及び6.7倍増加させた。これにより、CFは本研究のハイブリッド材料においても、一般のカーボンファイバ強化プラスチック [4] と同様に、貯蔵弾性率を増加させる効果があることが分かった。

Fig.7-8に損失弾性率（E''）の温度依存性を示す。Table 7-1にはAR、AR/TMBP及びAR/TMBP/CF（1～10 vol.%）のE''のピーク温度、ピーク値、tanδのピーク温度、ピーク値、及びT_gの値をまとめた。E''のピーク値は、CFを充填すると上昇するが、CF充填量が3 vol.%以上ではほぼ同等の値を示した。ガラス状領域では、CF充填量に伴ってE''は降下した。これは、AR/TMBPがガラス状態のときはCFとの界面に力学的相互作用が生じておらず、CF充填量の増加によるマトリックスの体積分率の減少によりE''が低下するものと考えられる。ピーク点を越えた温度領域ではCF充填量に伴ってE''は増加する傾向を示した。この領域では、高分子鎖の分子運動によりCFとの摩擦力が大きくなることが考えられる。そのため、E''ピーク近辺で両者の要因が重なり、CF充填量が変化してもピーク値がほぼ一定になったと考えられる。

Fig.7-9にtanδの温度依存性を示す。Table 7-1より、tanδのピーク温度はCF充填量が5 vol.%までは高温側にシフトしているが、それ以上はほとんどシフトしていない。tanδのピーク値はCF充填量に伴い徐々に低下した。T_gを見ると、CFが3 vol.%まではT_gはほとんど変化していないのに対し、5 vol.%以上ではCF充填量に伴い高くなっているのが分かる。T_gの上昇がほとんど見られないCF充填量におけるハイブリッド材料は、AR/TMBPハイブリッド材料に対するtanδのピーク値の低下もわずかであった。AR/TMBPのtanδピーク値が3.6であるのに対し、CF充填量3 vol.%では3.4であり、低下率は94%で抑止した。ところが、CFの充填量が増大するとT_gの上昇に伴いtanδのピーク値を低下させる結果となった。この原因として、CF充填量の増加はマトリックスの体積分率を減少させるとともに、CFが分子鎖の運動性を妨げることによってE'を上昇させるがE''の上昇は抑制されるため、結果としてtanδの低下を促進させたものと考えられる。しかしながら、T_gが上昇していないCF充填量では、CFが分子鎖の運動性の妨げになっていないことを示唆する。このため、T_gが上昇したものに比べてE'の上昇が抑制されて、結果としてtanδを保持させたと考えられる。このような力学的挙動は、充填粒子の形状にも大きく関わっており [5]、不規則な方向に分散しているCFに対し一軸方向への引っ張りモードで測定したために働くトルクや、マトリックスとCFとの界面親和力 [6] などの調和により、本研究の系ではCFを3 vol.%程度充填したハイブリッド材料が高制振・高弾性を持った制振材料になったと考えられた。

7.4 結論

ARにTMBPを添加した有機ハイブリッド材料はARに比べて弾性率及びtanδを増加させた。TMBPの添加量を変化させることにより、tanδのピークを目的とする温度に設定することが可能である。ARとTMBPは相溶性であり、ARとTMBPの間に水素結合の存在が確認された。この系において水素結合が不十分であると制振性能を低下させることが示唆された。AR/TMBPにCFを3 vol.%充填したところ、tanδを90%以上保持させながら弾性率を3倍程度上昇させることができ、制振材料として有効であることが確認された。

参考文献

[1] 金子核、浅井茂雄、住田雅夫：繊維学会年次大会予稿集, 2B02, G-92 (1999)

[2] 田隅三生編著、落合周吉他：「FT-IRの基礎と実際」、東京化学同人 (1994)

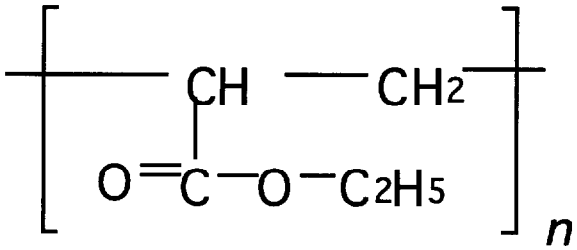
[3] 国立天文台編：理科年表（1996）

[4] 奥田謙介：「炭素繊維と複合材料」、高分子学会編集（1988）

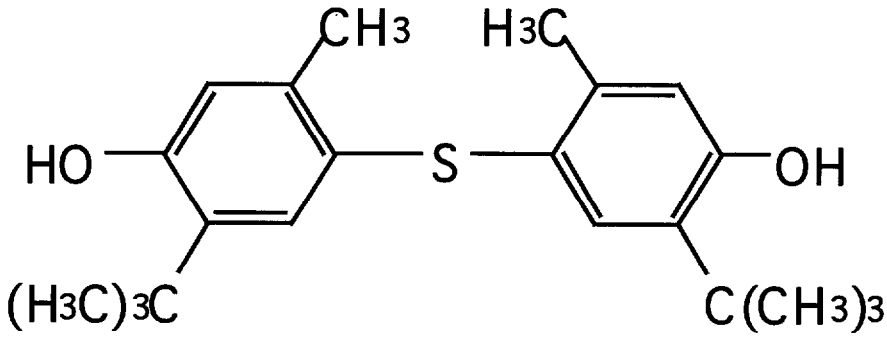
[5] 村上謙吉：「高分子の化学レオロジー」、朝倉書店（1968）

[6] フィラー研究会・編：「フィラーと先端複合材料」、シーエムシー (1994)

[7] 君島武男：「ゴム工業化学」、誠文堂新光社、（1957）



poly (ethyl acrylate) (AR)



4,4'-thio-bis-(3-methyl-6-tert-butylphenol) (TMBP)

Fig. 7-1 The chemical structre of matrix polymer and organic filler.

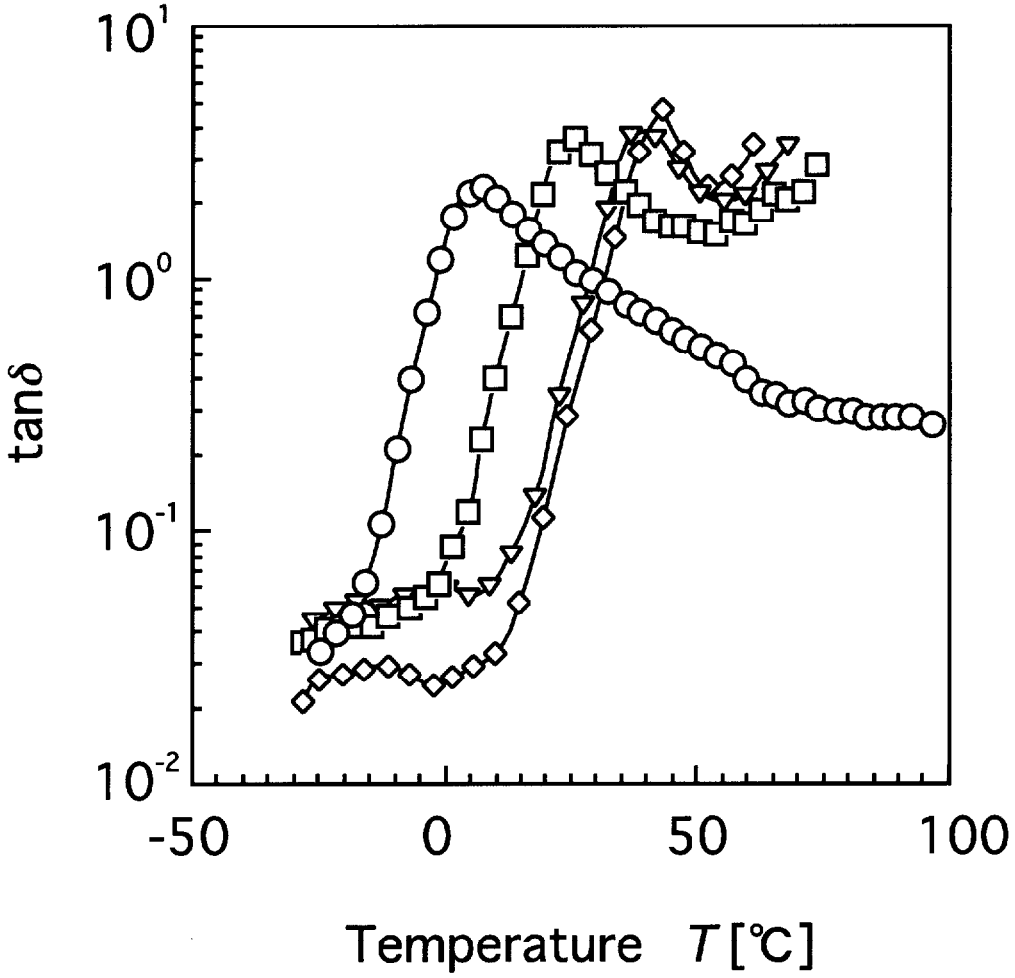


Fig.7-2 Temperature dependence of tanδ at 100 Hz for AR (○) and AR/TMBP (□; TMBP = 28 vol.%, ▽; TMBP = 43 vol.%, ◇; TMBP = 50 vol.%) composites.

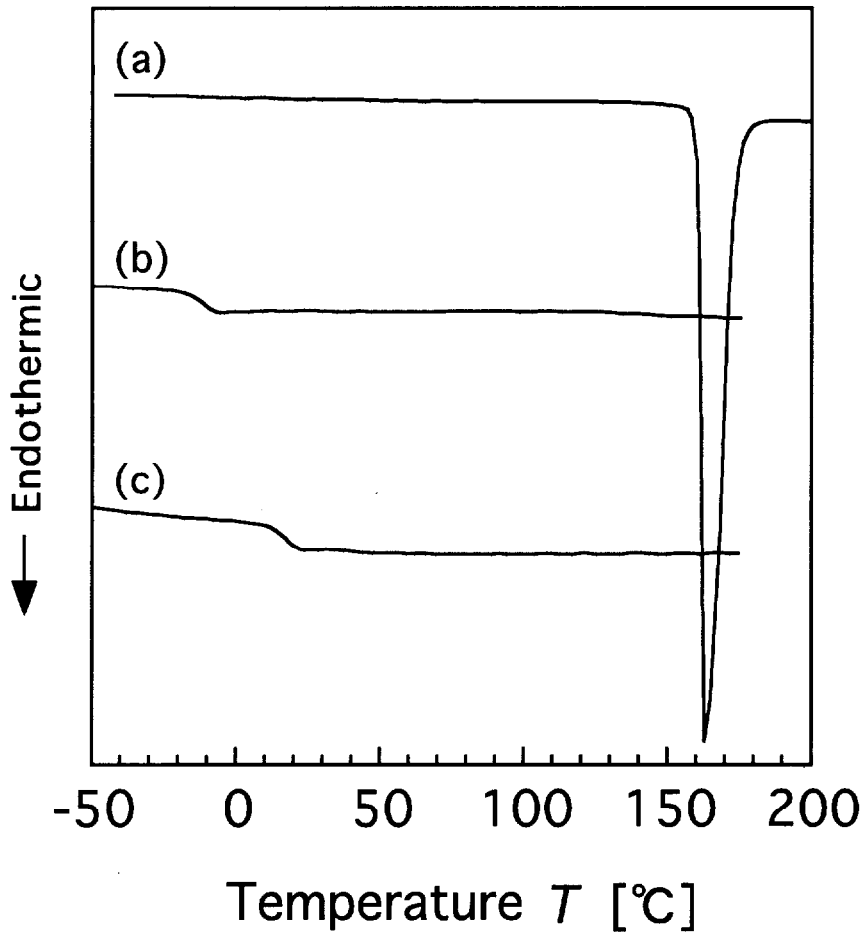


Fig.7-3 DSC curves of TMBP (a), AR (b) and their composite (c; TMBP = 50 vol.%).

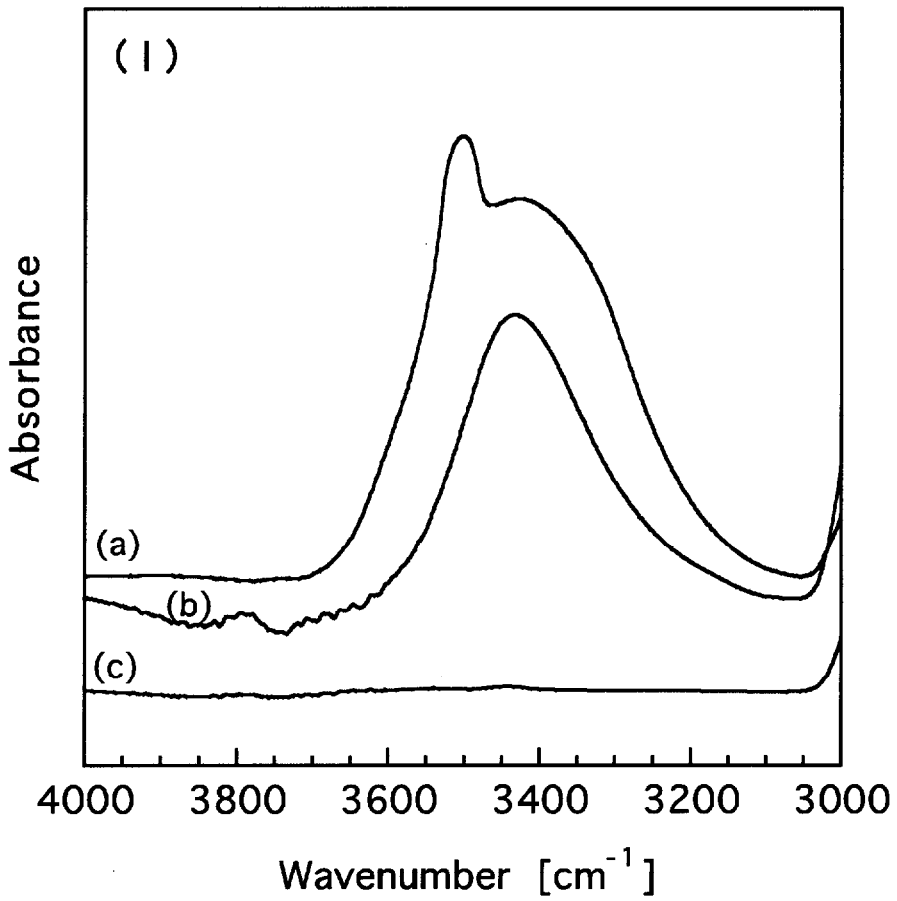


Fig.7-4 (I) **IR spectroscopic curves of -OH stretching vibration region for TMBP (a), AR/TMBP (50 vol.%) composite (b) and AR (c).**

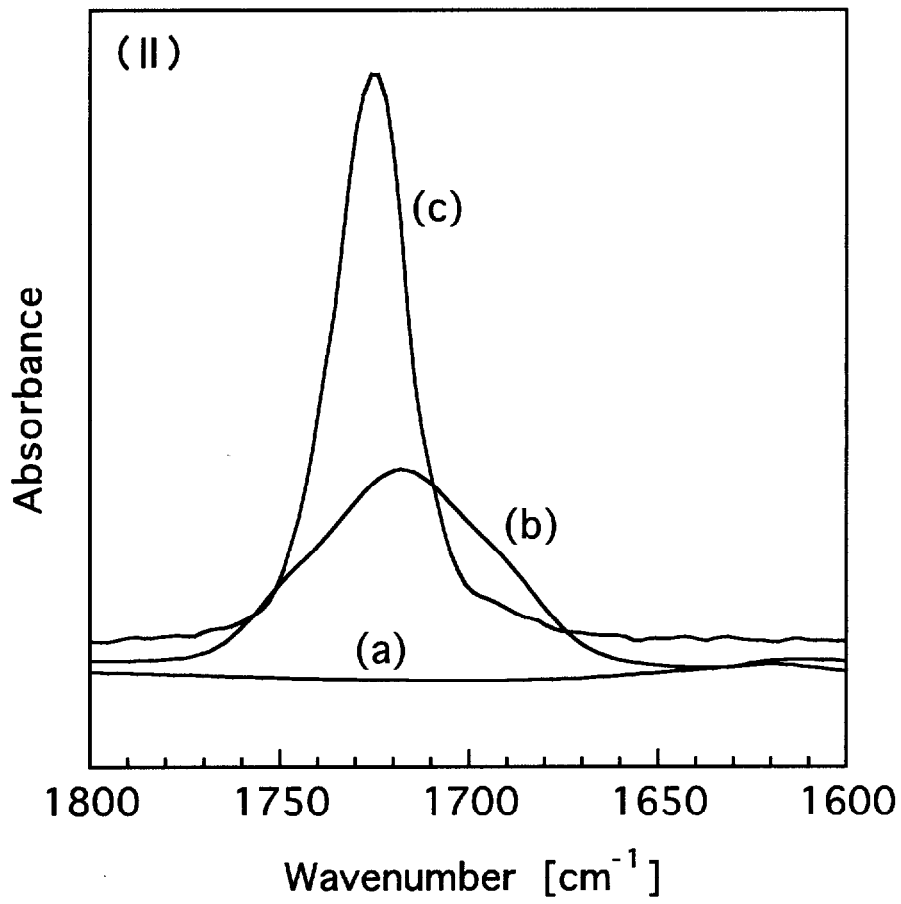


Fig.7-4 (II) IR spectroscopic curves of C=O stretching vibration region for TMBP (a), AR/TMBP (50 vol.%) composite (b) and AR (c).

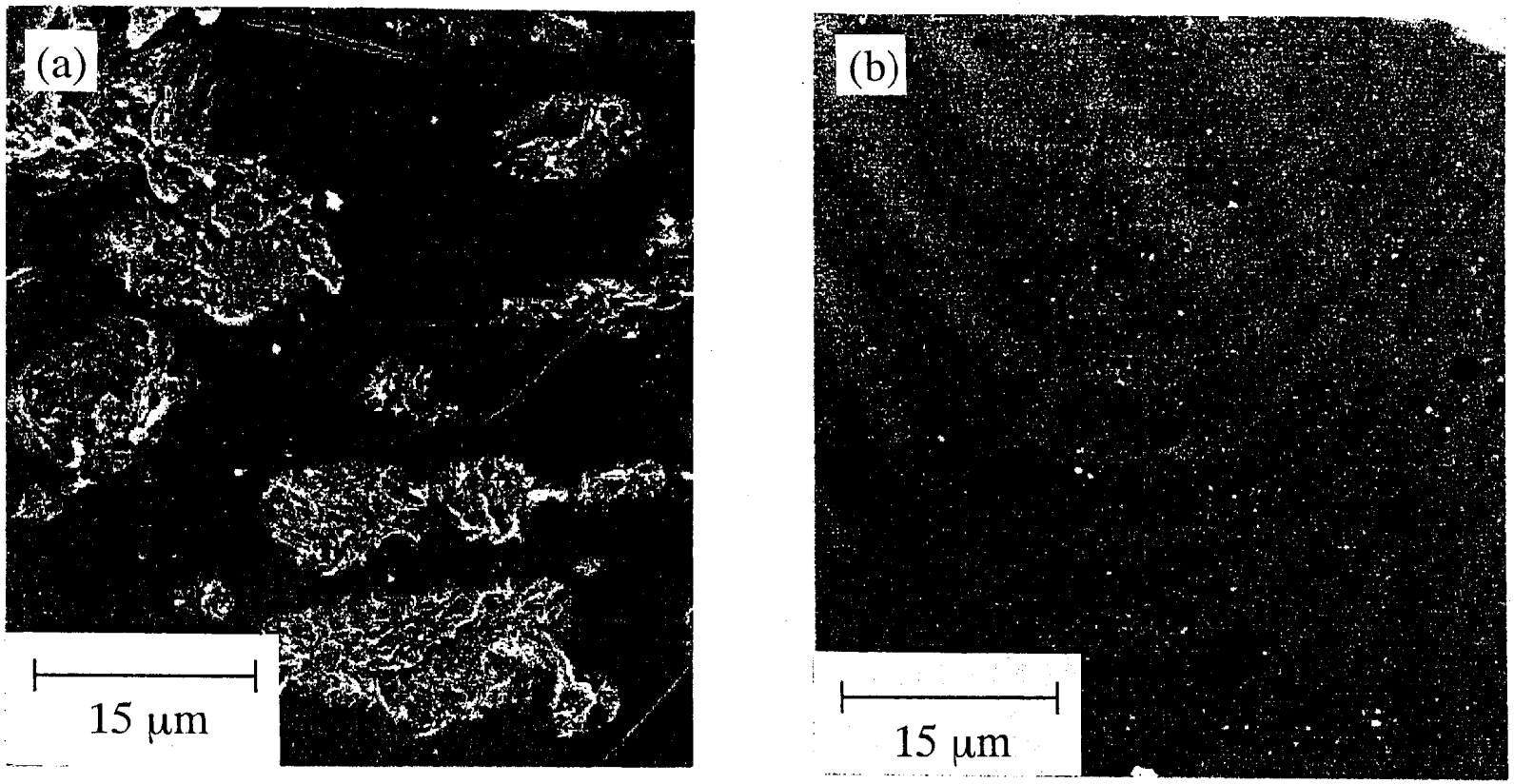


Fig.7-5 SEM photographs of AR/TMBP (50 vol.%) composites : (a) pressed at 60℃, (b) pressed at 120℃.

Fig.7-6 SEM photograph of AR/TMBP (28 vol.%) /CF (10 vol.%) composite.

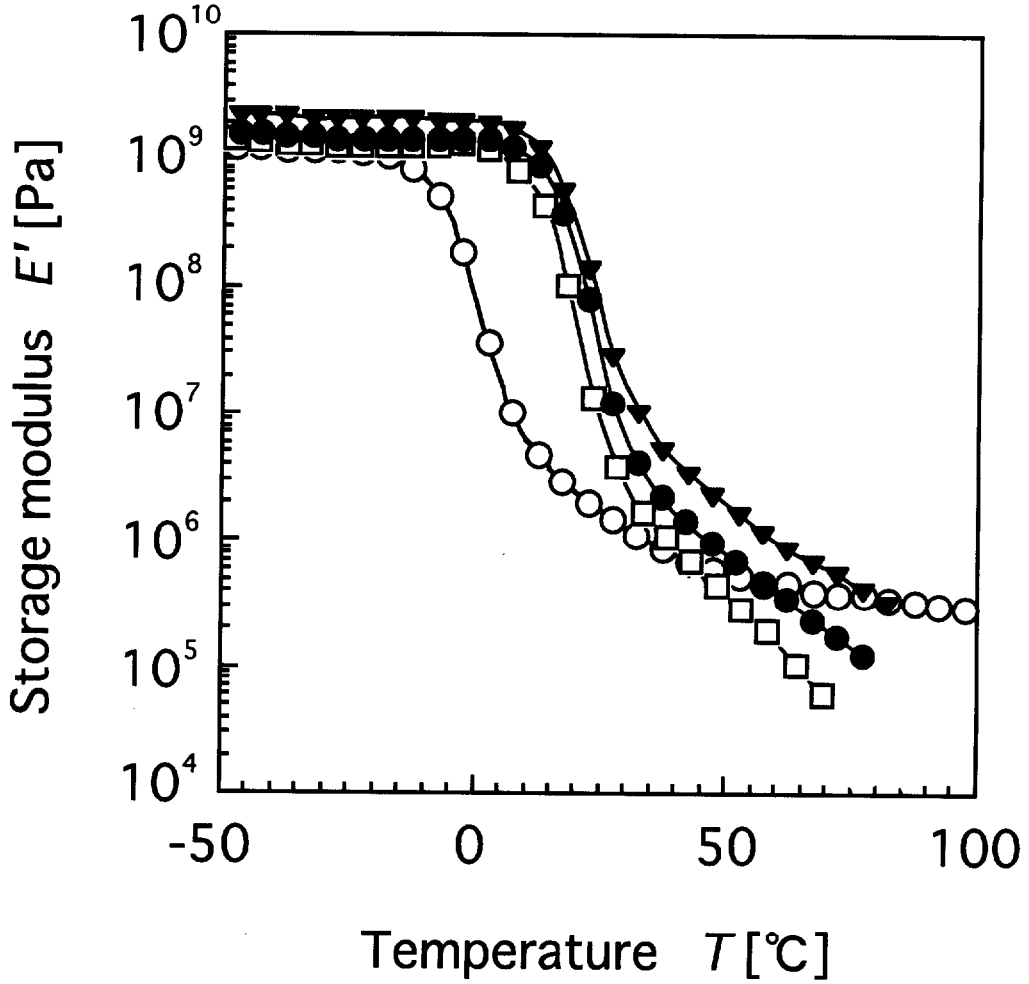


Fig.7-7 Temperature dependence of storage modulus (E') at 100 Hz for AR (○), AR / TMBP (28vol.%) / CF composites (□; CF = 0 vol.%, ●; CF = 3 vol.%, ▼; CF = 10 vol.%).

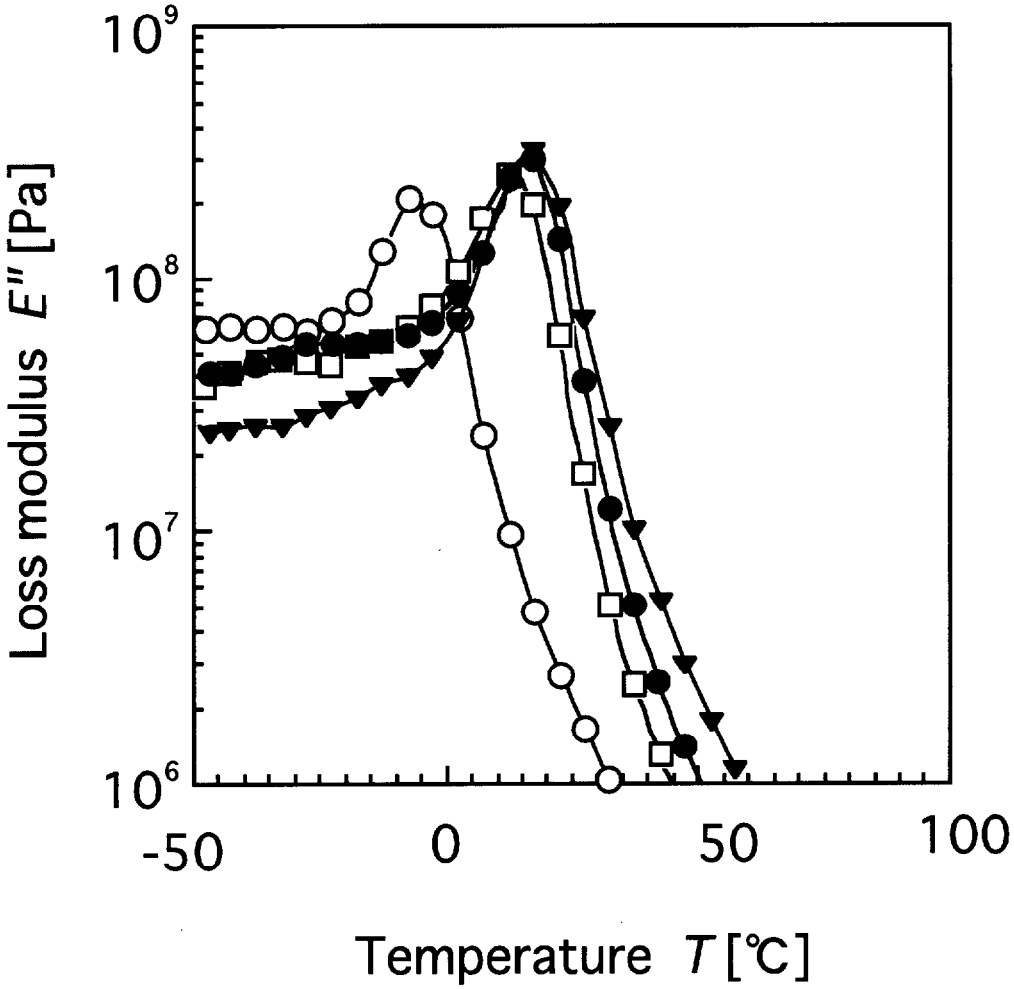


Fig.7-8 Temperature dependence of loss modulus (E'') at 100 Hz for AR and AR/TMBP/CF composites : Symbols are the same as those in Fig.7-7.

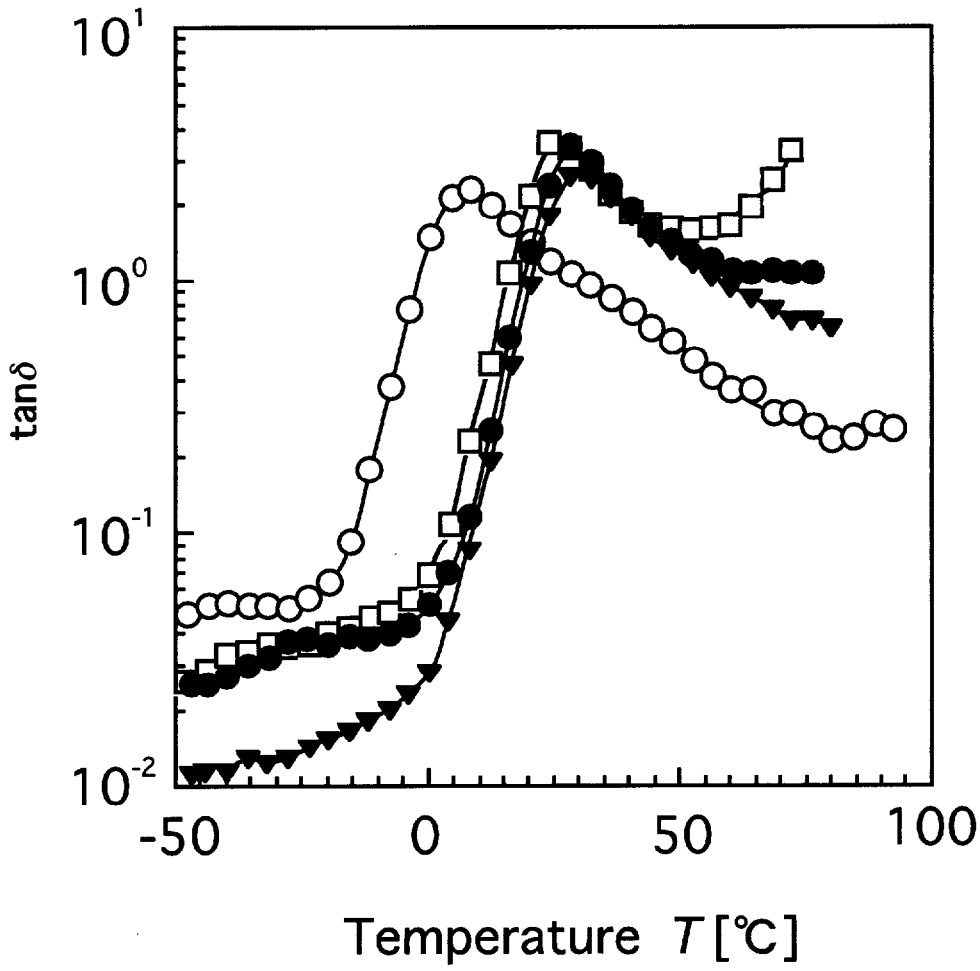


Fig.7-9 Temperature dependence of tanδ at 100 Hz for AR and AR/TMBP/CF composites : Symbols are the same as those in Fig.7-7.

Table 7-1 The data for DSC and DMA measurements of AR and AR/TMBP (28 vol.%)/CF composites.

	Tg [℃]	*E″* peak [℃]	*E″* [Pa] peak value	tanδ peak [℃]	tanδ peak value
AR	-13.4	-6	2.2×10^8	7	2.3
AR/TMBP	0.1	13	2.7×10^8	26	3.6
AR/TMBP/CF 1vol.%	0.0	13	2.8×10^8	27	3.5
AR/TMBP/CF 3vol.%	0.3	16	3.0×10^8	28	3.4
AR/TMBP/CF 5vol.%	2.9	16	3.1×10^8	29	3.0
AR/TMBP/CF 7vol.%	5.7	17	3.0×10^8	29	2.9
AR/TMBP/CF 10vol.%	8.5	17	3.1×10^8	29	2.6

第8章「総括」

第8章　総括

高分子を用いた軽量かつ、新規な制振原理に着目し、高性能な制振材料の実現に向け、研究を行ってきた。本論文では、制振材料として圧電・導電粒子分散型複合制振材料と有機ハイブリッド制振材料を採り上げ、その制振性能と物性に関する基礎的研究を行った。

第2章では、LDPE/PZT/CB圧電・導電複合材料を用いて、対数減衰率とCB充填量による導電率との関係を調べた。PZT充填量40 vol.%の試料においては、CB充填量が7.75 vol.%のとき導電率がパーコレーション近傍となり、対数減衰率Δが約0.235で最大効率を示した。弾性率の異なるLDPEをマトリックスとした複合材料のΔを比較したところ、弾性率の高いすなわち圧電粒子との振動伝達効率の良いマトリックスを用いた方が圧電・導電制振効果が増大し、減衰率が良いことが分かった。交流電気特性より電気的等価回路を求めたところ、本材料は抵抗と静電容量の並列共振回路とみなせた。従って、電気的周波数－位相特性よりθ=45 deg近辺のときに振動エネルギー消費が最大効率を示すことが示唆された。本材料ではCB充填量が7.75 vol.%試料がθ=48.7 degとなり、対数減衰率が最大である試料と一致することが証明された。

第3章では、Nylon6/$BaTiO_3$/CF圧電・導電複合材料を用いて、交流電気特性からCF充填量に対する最大制振効率をもたらす周波数を推測した。電気的等価回路は第2章と同様な並列共振回路とみなせた。Nylon6/$BaTiO_3$

(40 vol.%)/CF(4.5 vol.%) 試料では100 Hzのときに最大エネルギー消費効率を示すことが示唆された。スピーカ／マイクロホンを用いた音響透過損失を測定したところ、Nylon6/$BaTiO_3$ (40 vol.%)/CF(4.5 vol.%) 試料は100 Hz において約1.9 dBで最大損失効率をもたらした。動的粘弾性測定より、Nylon6/$BaTiO_3$ (40 vol.%)/CF(4.5 vol.%) 試料は100 Hzにおいて圧電・導電制振効果により他の試料に比べて全体的に高い値となった。以上より、圧電・導電制振効果は電気・音響・力学の各方面の振動エネルギー消費に対し、最大効率を示す周波数が一致することが証明された。

第4章では、LDPE/$BaTiO_3$/CF圧電・導電複合材料を用いて、導電特性、動的粘弾性、誘電特性を測定した。本材料は直流導電特性において2段階のパーコレーションを示した。動的粘弾性挙動は圧電制振効果によりα緩和領域で特徴的な損失係数の増大が観測された。これはポリマーの分子運動がマトリックス／圧電粒子間の力学的整合に関係していることを示唆した。誘電測定により、圧電制振効果のエネルギー消費は複合材料中の電気伝導だけに因らず、界面分極も関係していることを示唆した。

第5章では、アクリルゴム（ARF）に4-4' thio-bis-3-methyl-6-tert-butylphenol（TMBP）とpentaerythritol tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]（PTHP）といった化学構造の異なる有機低分子を添加し、有機ハイブリッド材料のDSC、DMA、FT-IR測定を行った。DSCの結果より、ARF/TMBP系、ARF/PTHP系のいずれも常温で相溶性があった。Kweiの式よりARFとTMBP間の相互作用が強く、ARFとPTHP間の相互作用が小さいこと

が分かった。ARFにTMBPやPTHPを添加したハイブリッド材料は損失正接のピーク温度が高温側にシフトし、ピーク値が高くなった。安定性試験では、ARF/TMBP系でTMBPの添加量が50 wt.%までのハイブリッド材料が良好であった。FT-IR測定で、ARF/TMBP系ではARF－TMBP間とTMBP－TMBP間で水素結合を観測した。ARFとTMBP間が強い分子間水素結合をしているが、ARF/PTHP系ではARFとPTHPの間で水素結合は観測されなかった。経時安定性はARF/TMBP系が良好であり、水素結合が関係していることが分かった。

第6章では、アクリルゴム（AR）／塩素化ポリエチレン（CPE）のポリマーブレンドにN, N-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide（DBS）を添加した有機ハイブリッド材料の制振性能を評価した。DSC、DMA測定より、DBSはCPEに選択的に相溶することが分かった。tanδの温度依存性曲線において、AR、CPE/DBSそれぞれに起因する二つのピークが現れ、両者の温度特性を生かした制振材料を作製できる可能性が示された。tanδのガラス転移領域におけるピーク面積（*TA*）により制振性能を評価したところ、AR/CPE/DBS（37.5/12.5/50 wt.%）試料において最大値を示した。これにより、3成分系有機ハイブリッド制振材料の有用性が示された。

第7章では、アクリルゴム／4-4' thio-bis-3-methyl-6-tert-butylphenol（AR/TMBP）有機ハイブリッド材料を用いてDSC、DMA、FT-IRの測定を行った。ARとTMBPは相溶性であり、tanδピーク値を増大させた。AR単体のtanδピーク値が7℃で2.3であったのに対し、AR/TMBP（28 vol.%）試料で

は26℃で3.6と、TMBP添加量によりピーク温度およびピーク値は上昇した。

AR/TMBP（28 vol.%）試料に炭素繊維を充填したところ、CF充填量3 vol.%の試料において、貯蔵弾性率を6.0×10^{6} Paから1.8×10^{7} Paと約3倍に上昇させた。また、tanδピーク値は3.6から3.4と約94%に低下率を抑止した。以上より、損失を保持したまま弾性率を上昇させる制振材料を実現した。

投稿論文リスト

(1) 圧電・導電複合材料の制振特性：マトリクスのメルトインデクスの効果、浅井茂雄、中島正博、住田雅夫、金子核　金子郁夫、大平康幸、堀光雄他、材料科学、Vol.34、5、244（1997）

(2) 圧電分散型制振複合材料：その制振および音響特性、住田雅夫、金子核、材料科学、Vol.36、5、245（1999）

(3) 塩素化ポリエチレン／N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド系有機ハイブリッドの制振挙動井上清博、伊藤哲也、松崎生馬、金子核、黒本雅哲、住田雅夫、繊維学会誌、Vol.56、9、443（2000）

(4) Electrical and Dynamic Mechanical Behavior of $BaTiO_3$/VGCF/LDPE Composite., Jianyong YU, Shigeo Asai, Hajime Kaneko, Masao Sumita, *Composite Interface*, vol.7, 5, 411 (2001)

(5) アクリルゴム／有機フィラー系ハイブリッド制振材料の物性、井上清博、伊藤哲也、松崎生馬、金子核、黒本雅哲、住田雅夫、繊維学会誌、Vol.56、9、443（2000）

(6) アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の制振挙動に及ぼす4-4'-thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)の添加と炭素繊維の充填効果、金子核、井上清博、富永洋一、浅井茂雄、住田雅夫、材料科学、Vol.38、4、144（2001）

(7) Damping Performance of Polymer Blend / Organic Filler Hybrid Materials with Seletive Compatibility., H. Kaneko, K. Inoue, Y. Tominaga, S. Asai and M. Sumita, *MATERIALS LETTERS* (Accepted May 2, 2001)

口頭発表リスト

(1) 有機ハイブリッド系制振材料に関する研究、金子核、浅井茂雄、住田雅夫、井上清博、平成10年度繊維学会秋期研究発表会予稿集、2C10、F-172 (1998)

(2) 有機ハイブリッド材料の制振特性、金子核、古賀順子、松崎生馬、浅井茂雄、住田雅夫、平成11年度繊維学会年次大会研究発表会予稿集、2B02、G-92 (1999)

(3) 有機ハイブリッド制振材料のカーボンファイバ充填効果、金子核、晏雄、浅井茂雄、住田雅夫、第十二回エラストマー討論会講演要旨集、B-26、226 (1999)

(4) 有機ハイブリッド系制振材料のカーボンファイバ充填効果、金子核、晏雄、浅井茂雄、住田雅夫、制振工学研究会99技術交流会資料集、SDT99004、30 (1999)

(5) 有機ハイブリッド系制振材料の構造と力学特性、金子核、浅井茂雄、住田雅夫、日本ゴム協会2000年年次大会研究発表講演要旨集、A-14、28 (2000)

(6) Nylon6/$BaTiO_3$/VGCF系複合フィルムの構造と物性、金子核、浅井茂雄、住田雅夫、繊維学会予稿集、55、1 (年次大会)、2P12b、324 (2000)

(7) アクリルゴム系有機ハイブリッド材料の制振性能、金子核、井上清博、富永洋一、浅井茂雄、住田雅夫、第十三回エラストマー討論会講演要旨集、B-22、224 (2000)

その他の発表等

（1） 制振材料の減衰係数の周波数特性測定、金子核、金子郁夫、住田雅夫、小西睦男、飯島重孝、電子情報通信学会秋期大会講演論文集、A-205、平成6年9月（1994　東北大学）、エレクトロニクス　ソサイエティ前大会

(2) 強制振動による減衰係数の周波数特性測定法、金子核、金子郁夫、住田雅夫、小西睦男、電子情報通信学会技術報告、EA95-65、1995-12、（機会振興会館）

(3) 制振材料の減衰係数の周波数特性測定法の研究、金子政弘、金子核、金子郁夫、住田雅夫、電子情報通信学会1998年総合大会講演論文集、A-206、平成10年3月（1998　東北大学）

(4) 高分子制振材料の減衰係数の周波数特性測定法 －片持ち梁法－、増田鉄明、金子核、金子政弘、金子郁夫、徳島忠夫、住田雅夫、電子情報通信学会技術報告、EA98-132、1999-03（機会振興会館）

（5） 高分子制振材料の音響特性、江頭英彦、金子核、金子郁夫、住田雅夫、電気学会全国大会講演論文集、32、平成11年3月（1999　山口大学）

受賞

「圧電・導電複合材料の制振特性：マトリクスのメルトインデクスの効果」により、材料科学会　平成11年度　論文賞

謝辞

本論文は多くの先生方の御教示、研究を支援して下さった多くの方々の御助力が集約されております。

本研究を行う機会を与えて下さり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜り、主査として多大なる御尽力を為して頂きました東京工業大学理工学研究科有機材料工学専攻（現・物質科学専攻）住田雅夫教授に厚くお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、審査員としてだけではなく、研究室における設備の説明から研究の状況に対する御助言に至るまで、常日頃から懇切丁寧に御指導頂きました浅井茂雄助教授に深く感謝いたします。

審査委員として多くの御指導を頂き、論文の内容について有益な御意見を賜りました橋本壽正教授、塩谷正俊助教授、扇澤敏明助教授に深く感謝いたします。

本論文作成にあたり、表現や構成など多くの御指導を頂き、また日常的な会話においても貴重な御意見を頂きました住田・浅井研究室助手 富永洋一博士に深く感謝いたします。

本研究の多くの内容における方向性や考え方に対する御指導や討論を頂きました科学技術振興財団研究員 井上清博博士に深く感謝いたします。

また、研究内容に対する御助言や発表の構成などに至るまで多くの御指導を頂きました四位光博士をはじめ、伊藤哲也博士、呉国章博士、張誠博士、三浦正氏の同財団研究員の皆様に感謝いたします。

圧電・導電複合材料に関する研究に大いに協力して頂きました留学生の兪建勇博士に深く感謝いたします。

有機ハイブリッド材料の研究を進めるにあたり、貴重な意見交換をさせて頂きました黒本雅哲博士に深く感謝いたします。

私の長年にわたる住田・浅井研究室在籍期間中、制振材料及びこれに関わる研究に着手し卒業して行かれた村田光司君、赤坂修一君、永尾紀彦君、松崎生馬君、古賀順子さんには本研究を進めるにあたり、多大なご助力頂きました。深く感謝致します。

また、毎日の研究室生活を共に送って参りました堅田有信君をはじめとする住田・浅井研究室の全ての学生の皆様に深く感謝いたします。

本研究の着手以来、全ての面から終始多くの御助言を賜り、応援して下さいました徳島忠夫氏に深く感謝いたします。

修士修了後も様々な面から研究活動全般にわたり御指導頂き続けております武蔵工業大学工学部電子通信工学科 金子郁夫助教授に感謝いたします。

最後に、学生生活の全てを支えて頂きました両親に深く感謝いたします。