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結晶化挙動 I *¹

科学技術振興事業団 井上清博・伊藤哲也・三浦正
東京工業大学大学院理工学研究科 呉国章・黒本雅哲・住田雅夫

Crystallization Behavior of Chlorinated Polyethylene / *N,N'*-Dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide Organic Hybrid I

Kiyohiro Inoue^{*2}, Tetsuya Ito^{*2}, Tadashi Miura^{*2},
Guozhang Wu^{*3}, Masanori Kuromoto^{*3} and Masao Sumita^{*3}

^{*2}Japan Science and Technology Corporation (Department of Chemistry and Materials Science,
Tokyo Institute of Technology), 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

^{*3}Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama,
Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Abstract. Effect of crystallization on damping properties of organic hybrid prepared from a mixture of chlorinated polyethylene (CPE) / *N,N'*-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide (DBS) was investigated. The as-produced mixture were annealed at 25°C, 60°C and 80°C respectively, for different period so as experience the different crystallization history. DSC measurement as well as SEM observation showed that the crystallization can be accelerated by increasing the annealing temperature; meanwhile, the melting process becomes narrow and the melting peak point shifts to higher temperatures. As a consequence of the great change in crystalline morphology, both the storage modulus and the loss modulus in glass transition changes remarkably, indicating that the damping properties of the organic hybrid might be controlled through the control of crystallization history. Further studies by Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDX) revealed that there exists a supramolecular organization between CPE and DBS even in the crystalline domains. The organic hybrid with such kind of architecture results in the good damping behavior which is definitely different from that of inorganic/polymer composition.

(Received 9 August, 2000; Accepted 6 November, 2000)

1. 緒 言

快適な環境の社会を作る一環として軽量で高機能な制振材料が求められている。一般に制振性能を動的粘弾性特性で評価した場合、使用温度範囲において損失正接 $\tan \delta$ の値が大きい $\tan \delta$ 型と、損失弾性率の値が大きい損失弾性率型の2つに分類できるといわれている[1]。例えば、2枚の基板の間に制振材料をはさみこんだ拘束型複合制振板には $\tan \delta$ 型、1枚の基板と制振材料を貼り合わせた非拘束型複合制振板には損失弾性率型の制振材料を用いることで制振効果の向上が見

込まれる[2-3]。

前報では、 $\tan \delta$ 型制振材料として、DBS が非晶状態の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)系について報告した[4]。CPE/DBS 系は水などの結晶化抑制剤を添加することによりDBSの結晶化が抑制され、 $\tan \delta$ 型の性能が維持される。本報ではDBSを結晶化させたCPE/DBS系制振材料について、その粘弾性特性と結晶化挙動との関連に着目した。

一般に静的弾性率の向上を目的として無機フィラーが添加されるが、これにより動的特性である損失正接 $\tan \delta$ は若干低下する。一方、貯蔵弾性率の温度依存性のプロファイルは高

*¹この報文を「有機ハイブリッド系制振材料に関する研究(第2報)」とする。

温側にシフトするだけで、その形状はあまり変化しない。

ところが、有機フィラーを結晶化させた CPE/DBS 系においては結晶化条件により、無機フィラーの場合とは異なる特性が発現し、損失弾性率型の制振材料として好ましい性能を発揮することがわかった。

2. 実験

2.1 試料

ポリマー成分として塩素化ポリエチレン(CPE; 昭和電工(株)製, エラスレン CPE-4: 塩素化度 30wt%)を用いた。結晶性有機低分子成分として、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; 大内新興化学工業製: ノクセラ-DZ)を用いた。比較用の無機フィラーとしてアルミナ粉末(Al; 昭和高分子(株)製, A-42-6 粒径約 8 μ m)を用いた。

2.2 試料の作製

材料の混練は 2 軸ミキシングローラを用いて 65°C で 10 分間行った。その後ホットプレスにより 140°C, 200kgf/cm² で成形し、DBS, CPE 単独および CPE とフィラーをブレンドした試料(CPE/DBS, CPE/Al)を作成した。

作成した試料は、25°C, 60°C および 80°C で所定の時間熱処理した。

2.3 動的粘弾性(DMA)測定

貯蔵弾性率、損失弾性率及び損失正接($\tan \delta$)は、アイティ一計測制御(株)製の粘弾性測定装置(DVA200S)を用いて測定した。測定は周波数 50Hz で、昇温速度 10°C/min、動的歪み 0.1% で、引っ張りモードで行った。試料のサイズは約 20mm $\times$ 5mm $\times$ 1mm とした。

2.4 示差走査熱量(DSC)測定

熱流束型の SHIMADZU 製 DSC-50 で約 10mg のサンプルを窒素雰囲気下、10°C/min の昇温速度で室温から 150°C まで測定した。

2.5 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察

(株)日立製作所製の S-800, Field Emission Gun Scanning Electron Microscope を用い試料の断面を観察した。断面は冷凍破断法で面出した。

2.6 エネルギー分散型 X 線分光(EDX)測定

フィリップス(株)の EDAXPV 9900 I 型を用い試料表面の微小部分の元素分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 25°Cでの結晶化

3.1.1 示差走査熱量(DSC)の測定結果

まず、ポリマー成分 CPE および有機フィラー DBS それぞれ単独の DSC 曲線を図 1 に示す。

(a)は CPE の測定結果である。約 -17°C に温度領域の広いガラス転移によるジャンプが見られた。約 42°C に塩素化ポリエチレンの、約 119°C にポリエチレンの結晶融解によるとみられるごく小さなピークが見られたが、この CPE はほぼ非晶性であることがわかる。

(b), (c)に DBS の DSC 測定結果を示した。(c)は出荷状態ままの DBS の測定結果で、約 106.5°C に結晶融解によるとみられる吸熱ピークのみが観察された。(b)は(c)の測定終了後急冷し、再び測定を行った結果である。この場合には約 10.8°C にガラス転移のジャンプ、さらに約 16°C にエンタルピー緩和が見られた。結晶化のピークや融解のピークは観察されなかった。

図 2 に CPE/DBS(50wt%)ハイブリッド体を 25°C で所定の時間保持し結晶化させた試料の DSC 測定の結果を示した。

(a)は製造 7 日後の測定であり、約 -9°C にガラス転移点があった。また、約 42°C と 119°C には小さな吸熱ピークが見られた。これらは、非晶性 CPE の中に若干含まれる塩素化ポリエチレンおよびポリエチレンの結晶の融解ピークと考えられる。

Fig.1 DSC Curves of CPE, DBS amorphous and DBS crystal.

Fig.2 DSC Curves of CPE/DBS Hybrid Damping Materials: (a) 7 days, (b) 2 months, (c) 6 months.

(b)は製造後 2 ヶ月間 25°Cに保持した後の測定結果を示したものである。約-9°Cにガラス転移点があった。約 94°Cに DBS の結晶の融解によると見られる小さなピークがあったが、その他には大きな変化は見られなかった。

(c)は製造後 6 ヶ月間 25°Cに保持した後の DSC 曲線である。約-15°Cにガラス転移によるジャンプが見られた。これは CPE 単独のガラス転移温度(-17°C)に近い温度であり、CPE と DBS の相分離が生じているものと考えられる。また、僅かであるが約 10°Cに DBS のガラス転移が見られた。これは結晶化した DBS の周りに残存する非晶の DBS によるものと考えられる。加えて、約 94°Cに幅の広い DBS の融解による吸熱ピークが見られ、DBS の融解は約 40°Cから始まったと考えられる。結晶融解ピークのプロード化はポリマーの結晶であれば、結晶の乱れやサイズの多様性に起因できるが[5-6]、低分子であるDBSではそれだけでは説明しにくい現象である。

試料をさらに1ヶ月間25°Cに保持しても DSC 曲線の変化は見られなかった。

(a)で見られた 42°Cの塩素化ポリエチレンによる吸熱ピーク温度は(b)では 45°Cに、(c)では 52°Cに上昇した。一方、119°Cのポリエチレンの結晶による吸熱ピーク温度は DBS の結晶化により変化しなかった。

試料の外観については、7 日後や 2 ヶ月後では透明で柔らかいフィルムであったが、6 ヶ月後には不透明になり硬くなっていた。

3. 1. 2 動的粘弾性(DMA)の測定結果

フィルム製造後 7 日間および 6 ヶ月間 25°Cに保持した

CPE/DBS ハイブリッド体の動的粘弾性を測定した。また比較のため、無機粒子を充填した CPE/Al 系コンポジットについても測定を行った。

図 3 に 50Hz で測定した時の貯蔵弾性率の温度依存性を示した。○印は製造後 7 日の結果である。-15°C近辺から約 60°C まで、1 段階の貯蔵弾性率の低下が見られた。これは CPE と非晶の DBS が相溶していることを示している。

■印は 6 ヶ月間 25°Cで結晶化させた CPE/DBS ハイブリッド体の測定結果である。7 日保持の試料と異なり、温度上昇による貯蔵弾性率の低下が緩慢になり、2 段階で低下した。この違いは、6 ヶ月後の試料では DBS が結晶化しているために生じたと考えられる。1 段階目の貯蔵弾性率の低下は約-20°Cから 15°Cの間で生じていた。これは相分離した CPE のガラス転移によるものと考えられる。しかし、その低下量は僅かで、15°Cから 60°Cの間で高い貯蔵弾性率を維持した。

点線で示したのは CPE/AL(47.3wt%)コンポジットの測定結果である。貯蔵弾性率の低下は 1 段階であり、これは CPE のガラス転移によるものと考えられる。CPE のガラス転移点以下の温度域では、CPE/結晶化 DBS よりも高い貯蔵弾性率を示した。これは一般的に見られる高弾性率のアルミナ粒子による強化の結果と考えられる。ガラス転移領域での貯蔵弾性率は CPE/結晶化 DBS ハイブリッド体より低かった。またガラス転移領域以上の温度域では CPE/結晶化 DBS ハイブリッド体と CPE/非晶性 DBS ハイブリッド体の中間の値となった。

DBS 結晶体の弾性率はアルミナ粒子よりも小さく、また、

Fig.3 Temperature dependence of storage modulus (E') at 50 Hz for CPE/DBS(50wt%) composites: 7 days (○), 6 months (■) and CPE/Al (47.3wt%) composite (---).

CPE/結晶化 DBS と CPE/AL では貯蔵弾性率の温度プロファイルの形状も異なることから、CPE/結晶化 DBS ハイブリッド体で見られた貯蔵弾性率の高さは、DBS 結晶が強化粒子として働くという機構だけから説明することは困難であると考えられる。

図 4 に製造 7 日および 6 ヶ月間 25℃で保持した CPE/DBS ハイブリッド体および CPE/Al 複合体の、50Hz で測定した損失弾性率の温度依存性を示した。

○印で示す製造 7 日後のハイブリッド体では約 1.8℃にピークを持っていた。■印で示した 6 ヶ月後のハイブリッド体では約 -6℃にピークがシフトしていた。これは CPE と DBS が相分離しているためであると考えられる。

点線は CPE/AL(47.3wt%)複合体の損失弾性率の温度依存性である。ピーク位置は-13.5℃であった。これは CPE のガラス転移によるものである。これと比較すると、結晶性の CPE/DBS ハイブリッド体のピーク位置は高温側にシフトしており、また高温域でも高い損失弾性率を維持しピークの形態はブロードになっていることが分かる。

以上 DMA の結果から、CPE/Al 系では、無機フィラーはガラス転移領域以外で貯蔵弾性率をあげる単なる硬いフィラーとしての効果しか期待できないので、損失弾性率型の制振材料としては広い温度範囲で高い損失弾性率を示す CPE/結晶化 DBS ハイブリッド体が適していることが分かる。

Fig.4 Temperature dependence of loss modulus (E'') at 50Hz for CPE/DBS(50wt%) composites: 7 days (○), 6 months (■) and CPE/Al (47.3wt%) composite (---).

3. 1. 3 SEM による観察結果

図 5 に製造後約 1 週間の CPE/DBS (50 wt%)のハイブリッド

体の SEM 写真を示した。均一な組織が観察できた。

図 6 は製造後約 6 ヶ月間 25℃で結晶化させた試料の SEM 写真である。経時変化によって数多くの棒状のドメインを形成し、平らな部分と棒状の部分が観察された。

Fig.5 Scanning electron micrograph of CPE/DBS (50wt%) composite: 7days.

Fig.6 Scanning electron micrograph of CPE/DBS (50wt%) composite: 6 months.

3. 1. 4 EDX の測定結果

一見すると、図 6 の平坦な部分はポリマーで、棒状のドメインは DBS の結晶であると考えられる。そこで、平坦で均一な部分と棒状ドメインの部分の元素分析を行った。その結果の一例を示すと、平坦な部分は S を約 27%, Cl を約 73%含んでいた。棒状のドメイン部分は S を 57%, Cl を 43%含んでいた。このことから、場所によって割合は違うが、棒状ドメインの部分は DBS と

ポリマーの両方を含んだものであり、平坦な部分にも DBS が存在していることが分かった。

通常は、ポリマーと分離してフィラーが結晶化する場合が多いが、25℃での結晶化ではポリマーと相溶した状態から結晶化し、分離が進まずにポリマーとフィラーの混在した結晶ができたと考えられる。一方、ドメイン化していない部分でも DBS が結晶として存在している可能性があり、この場合、電子顕微鏡のスケールでは分別できない非常に細かい結晶であると推察される。

以上、CPE/DBS(50wt%)ハイブリッド体を 25℃で 6 ヶ月間保持した試料についての種々の測定結果に見られる特異性、すなわち、DSC 測定における融解ピークのプロード化、DMA 測定で見られた広い温度域での高貯蔵・損失弾性率、SEM および EDX 観察による棒状ドメインの存在とドメイン中での CPE と DBS の共存が確認された。これらを総合的に判断すると、CPE/DBS(50wt%)ハイブリッド体を 25℃で 6 ヶ月保持することにより、単なる DBS の結晶化ではなく、CPE マトリックスと DBS 結晶が混在したいわゆる超分子構造を有した棒状ドメインが生成されると推測できる。この超分子構造を有する棒状ドメインの存在により、CPE/DBS ハイブリッド体が損失弾性率型制振材料として好ましい特性を発現すると考えられる。

3. 2 加熱等温結晶化

3. 2. 1 示差走査熱量(DSC)の測定結果

図 7 に 60℃および 80℃で所定の時間熱処理し DBS を結晶化させた CPE/DBS(50wt%)ハイブリッド体の DSC 測定結果を示した。また比較のため 25℃で 6 ヶ月保持したハイブリッド体の結果も合わせて示した(図 7(a))。

(b)は 60℃で 10 日間 DBS を等温結晶化させたハイブリッド体の DSC 曲線である。約-16℃に見られるジャンプは、CPE 単独のガラス転移温度(-17℃)に近い温度であり、CPE と DBS が相分離して CPE のガラス転移が現れているものと考えられる。また僅かであるが約 0℃に結晶化した DBS の周りなどに残存する非晶の DBS のガラス転移によると見られるジャンプが観察された。約 92.4℃にはやや幅の広い吸熱ピークがあり、これは DBS の融解によるものと見られる。この融解は約 60℃から始まっていた。約 46℃に見られる吸熱ピークは塩素化ポリエチレン結晶の融解によるものと考えられる。

Fig.7 DSC Curves of CPE/DBS Hybrid Damping Materials : (a) 6 months at 25℃, (b) 10 days at 60℃, (c) 5days at 80℃.

(c)に 80℃で 5 日間 DBS を等温結晶化させたハイブリッド体の DSC 曲線を示した。約-17℃にガラス転移によるジャンプが見られた。これはハイブリッド体が相分離したことにより CPE 単独のガラス転移が現れたと考えられる。また DBS の結晶の融解によると見られる吸熱ピーク温度は約 101.3℃であった。DBS 単独の結晶の融解ピーク温度(106.5℃)に近い値であり、ピークの形も比較的シャープになった。これは高温に保持したため相分離が進み、部分的に DBS 単独で結晶化した為と思われる。

25℃での結晶化と 60℃および 80℃での高温結晶化との大きな違いは DBS の結晶融解ピークの形であった。(a)と(b)の融解熱に大差はなかった。結晶の融点はその微細構造に固有な、平衡融点とは異なる値を示すはずであるが、一般に DSC 測定中に再結晶化が起こる場合には、融点が微細構造を正しく反映しないことがある。しかしながら DBS の場合は本 DSC 測定の加熱速度で再結晶化は見られなかった。したがって、熱処理条件の異なるハイブリッド体の融解ピークが異なる形状を示すということは、すなわちこれらの微細構造が異なっているものと考えられる。

3. 2. 2 動的粘弾性(DMA)の測定結果

図 8 に、60℃と 80℃で熱処理したハイブリッド体の貯蔵弾性率を示した。■印は比較のため、25℃で 6 ヶ月間結晶化させた CPE/DBS(50wt%)の測定結果を示したものである。

△印は 60℃で 10 日間熱処理した CPE/DBS(50wt%)の測定

Fig.8 Temperature dependence of storage modulus (E') at 50 Hz for CPE/DBS composites: 6 months, 25°C (■), 10 days, 60°C (△), 5 days, 80°C (◆) and CPE/Al composite (---).

結果である。ガラス転移領域において、貯蔵弾性率は 25°C で結晶化させたものより低くなった。また、25°C で結晶化させたものに見られる 2 段階の低下は、60°C で熱処理したものでは判りにくくなった。

◆印は 80°C で 5 日間熱処理した CPE/DBS(50wt%) の測定結果である。ガラス転移領域で、貯蔵弾性率は更に低くなった。また、2 段階の低下は見られなくなった。

破線は CPE/Al(47.3wt%) の測定結果である。貯蔵弾性率は、20°C 以上では、80°C で 5 日間熱処理したものと同等のレベルとなった。

図 9 は損失弾性率の温度依存性を示したものである。■印は 25°C で 6 ヶ月間結晶化させた CPE/DBS (50wt%) の測定結果である。△印は 60°C で 10 日間、◆印は 80°C で 5 日間熱処理した結果である。ハイブリッド体のピーク温度はいずれも約 -6°C と、CPE/Al(47.3wt%) のピーク温度(-13.5°C) より高温側にあり、また高温域でも損失弾性率は高いレベルを保っていた。

CPE/結晶化 DBS ハイブリッド体に見られるようなガラス転移領域での幅広い損失弾性率のピークは制振材料として好ましい特性である。

図 10 に損失正接の温度依存性を示した。60°C と 80°C で熱処理したものは 25°C で結晶化させたものより高い損失正接が得られた。一般に $\tan \delta$ 型制振材料としては $\tan \delta$ が 0.3 以上のものが要求される[1]。この点で高温熱処理ハイブリッド体は $\tan \delta$ 型制振材料としても好ましい特性を有しているといえる。

Fig.9 Temperature dependence of loss modulus (E'') at 50 Hz for CPE/DBS composites: 6 months, 25°C (■), 10 days, 60°C (△), 5 days, 80°C (◆) and CPE/Al composite (---).

Fig.10 Temperature dependence of loss factor ($\tan \delta$) at 50 Hz for CPE/DBS composites: 6 months, 25°C (■), 10 days, 60°C (△), 5 days, 80°C (◆) and CPE/Al composite (---).

3. 2. 3 SEM による観察結果

図 11 は 60°C で約 10 日間熱処理した試料の SEM 写真である。図 11(a) に 1000 倍で撮影した SEM 写真を示した。熱処理すると、数多くの棒状のドメインを形成したが、25°C で結晶化したものより細かいドメインが観察された。また、25°C で結晶化したものは棒状のドメインが房状にならなかったが、60°C で結晶化させたものは房状になった。

図 11 (b) は倍率 5000 倍の SEM 写真である。25°C で結晶化

Fig.11 Scanning electron micrograph of CPE/DBS (50wt%) composite: 10 days; 60°C.

させた試料と比べ、より細かい棒状ドメインが束になった部分と平坦な部分が観察された。これは、高温で保持すると、結晶核の生成頻度が増すためであると考えられる。DBS 単独の結晶ではこのような棒状のドメインは観察できなかった。

以上の結果をまとめて考えると、加熱等温熱処理したハイブリッド試料において生成された棒状ドメインについても、25°C 保持試料と同様に、ポリマーと有機低分子フィラーの相互作用によって生じる CPE と DBS の結晶が混在したいわゆる超分子構造を有すると推測される。

また、結晶化条件を適宜調整し、ドメインサイズや形状をコントロールすることにより、目的に応じた粘弾性特性を有する CPE/DBS ハイブリッド体を得られることが分かった。

4. 結 論

1. 有機フィラーを結晶化させた CPE/結晶化 DBS ハイブリッド

系では、ガラス転移点以上の温度域においても高い貯蔵弾性率を示した。特に 25°C で結晶化させたものは貯蔵弾性率の低下が 2 段階になりガラス転移領域が広がった。また損失弾性率も高く、ブロードなピークが得られた。

2. 結晶化条件の違いによって、異なる微細構造を有する CPE/DBS ハイブリッド体を得られた。
3. 結晶化したハイブリッド体の SEM 写真で観察された棒状ドメイン中には、結晶化した DBS と CPE の両方が含まれていた。またそれ以外の均一な部分にも DBS が含まれていた。
4. CPE 複合体の粘弾性特性に及ぼす影響は無機フィラーと結晶性有機低分子フィラーとは大きく異なっており、結晶化により CPE/DBS ハイブリッド体は $\tan \delta$ 型、損失弾性率型いずれのタイプの制振材料としても好ましい特性を有していた。

これらの結果を総合すると、CPE/DBS ハイブリッド体では、熱処理により CPE と結晶化 DBS が混在した超分子構造を有すると推測される微細な棒状ドメインが生成し、これにより無機フィラー充填系とは異なる優れた制振性能を発揮するものと考えられる。また、組成だけでなく、結晶化条件を適宜に選ぶことによって粘弾性特性をコントロールでき、目的に合った制振材料を得られることが分かった。

なお、ハイブリッド体の微細構造については現在 X 線解析等による詳細な検討を進めているところであり、次報以降で報告の予定である。

参考文献

1. R. Hu, V L Donome, M. S. El-aasser, R. A. Pearson, A. Hilner, S. G. Mylonakis and L. H. Sperling, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **35**, 1501 (1997)
2. H. Oberst: Über die Dämpfung der Biegeschwingungen dünner Bieche durch festhaftende Beläge, I, *Akustische Beihefte*, Heft 4, pp 181-194 (1952)
3. H. Oberst, *Kolloid-Zeitschrift für Polymer*, **64**, 216 (1967)
4. K. Inoue, T. Ito, M. Sumita, *Sen'I Gakkaishi*, **56**, 443 (2000).
5. M. Totoki, T. Kawaguchi, *Netsusokutei*, **12**, 2 (1985)
6. M. Totoki, T. Kawaguchi, *Koubunshi Ronbunshu*, **31**, 106 (1974)