井上 清博・伊藤 哲也・三浦 正
金子 核・黒本 雅哲・住田 雅夫

Properties of Acrylic Rubber/Organic Filler Hybrid Damping Materials

Kiyohiro INOUE, Tetsuya ITO and Tadashi MIURA, (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) Hajime KANEKO, Masanori KUROMOTO and Masao SUMITA, (Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

The damping behavior of organic hybrids prepared from acrylic rubber(AR) and the functional organic filler were investigated. 4,4',-Thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)(F1) and Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate](F2) were used as the functional organic molecules. DSC and DMA indicate the miscibility between AR and organic fillers, since these hybrids have a single glass-transition temperature. With increasing filler content, the height of $\tan \delta$ peak increases accompanying a shift of the peak position to the higher temperature. It was found that Kwei's equation can well describe the DSC result, and the parameter q was calculated to be 46 for AR/F1 and -15 for AR/F2. These results suggested that the AR-F1 interaction is much stronger than the AR-F2. FT-IR study further confirmed that there is a strong hydrogen bond between AR and F1. As a result, the stability of damping properties for AR/F1 is quite good, whereas for AR/F2, it is poor due to a gradual crystallization of F2 in AR matrix.

(Received on July 17, 2000)

Key Word : Damping, $\tan \delta$, Glass-transition temperature, Hydrogen bond, Rubber, Kwei's equation

1. 緒 言

機械や素子の振動および騒音を防止することは重要であり、いろいろな制振材料が開発されてきた。ポリマー系の制振材料としては粘弾性挙動が重要になる。ポリマー系では振動エネルギーを熱エネルギーなど別のエネルギーに変える機構によるので、制振性はガラス転移領域で良好になる。そこで、ポリマー材料の減衰特性は動力学的挙動により評価できる。損失弾性率 (E'') と損失正接 ($\tan \delta$) は減衰性能の指標である。

我々は、ポリマーと機能性有機低分子のコンポジットがもつ制振性能に注目し、色々な有機低分子を用いて、損失正接 ($\tan \delta$) を指標として有機ハイブリッド系制振材料の研究を行ってきた¹⁾。 $\tan \delta$ の高い損失正接型の材料では、有機低分子が非晶の状態安定に存在する必要がある。製造直後には、大きな $\tan \delta$ をもつ機能性有機低分子はたくさんあるが、経時で有機低分子フィラーが分離や結晶化し、安定性が悪いものが多く問題となった。そこで本報では、ハイブリッド体の制振性能と経時安定性について研究した。

アクリルゴムはガラス転移領域において1以上の大きな損失正接を示し、高い減衰性能を発現する。これは損失正

接型の制振材料であるといえる。このポリマーに機能性有機低分子をブレンドすると、広い温度範囲で更に高い損失正接をもつ材料が得られた。ハイブリッドの示差走査熱量 (DSC) 測定とフーリエ変換赤外分光スペクトル (FTIR) 測定を行い解析した結果、ハイブリッドの経時安定性にはポリマーと有機低分子フィラー間の相溶性と相互作用が関与することが分かった。

2. 実 験

2.1 試 料

制振材料のポリマー成分としてアクリルゴム (AR; 日本ゼオン(株) Nipol AR54) を用いた。機能性有機フィラー成分として4,4'-チオ-ビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (F1; 精工化学(株)製ノンフレックスBPS-R)、ペンタエリスリチル・テトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (F2; 旭電化(株)製、アデガスタブ AO60) を用いた。F1とF2の構造式をそれぞれFig.1 (a) とFig.1 (b) に示した。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。

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℃で10

Fig.1 Chemical structures of F1 (a) and F2 (b).

分間行った。ホットプレスを用い、140-170℃、19.6MPaで成形し試料を作製した。

2.3 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℃/minの昇温速度で室温から150℃まで測定した。

2.4 動的粘弾性 (DMA) 測定

貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接 ($\tan \delta$) は、アイティー計測制御(株)製の粘弾性測定装置 (DMA200S) を用いて測定した。測定は周波数110Hzで、昇温速度10℃/min、動的ひずみ0.1%で、引っ張りモードで行った。試料のサイズは約20mm×5mm×1mmとした。

2.5 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定

日本分光製JASCO FT-IR-620を用い、透過法で測定した。測定条件は分解能4cm⁻¹、積算回数100回とし、室温で測定した。

3. 結果と考察

3.1 DSC測定結果

Fig.2にARおよびAR/F1ブレンド体のDSCを測定した結果を示した。(a)はAR単体の測定結果である。ガラス転移温度は約-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AR/F1 (50wt%) の測定結果である。ガラス転移温度は約8.8℃であった。(c)はAR/F1 (66.7wt%) の測定結果である。ガラス転移点は約27.6℃であった。ARにF1を添加するとガラス転移温度が上昇した。相溶性をガラス転移点から判断すると、AR/F1ハイブリッド体ではARとF1のそれぞれのガラス転移点を示さず一つのガラス転移温度を示すことから相溶性があると判断できた。AR/F2ハイブリッド体においても同様に一つのガラス転移点を示し相溶性があった。

相溶性がある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²⁻⁵⁾。これら

Fig.2 DSC Curves of AR and AR/F1 composites: (a) AR, (b) AR/F1 (50wt%), (c) AR/F1 (66.7wt%).

の式に含まれるパラメータ (係数) 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いわれている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⁷⁾。

$$T_g = \frac{(W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2})}{(W_1 + k W_2)} + q W_1 W_2 \quad (1)$$

そして、 $k=1$ の特別な場合が次式となる。

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + q W_1 W_2 \quad (2)$$

ここで、 T_g はブレンド体のガラス転移温度、 T_{g1} は成分1のガラス転移温度、 T_{g2} は成分2のガラス転移温度、 W_1 は成分1の重量分率、 W_2 は成分2の重量分率、 k は経験的な定数であるか、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⁶⁻⁹⁾。

Fig.3に、AR/F1ハイブリッド体のF1の量とガラス転移温度の関係を示した。ハイブリッド体のガラス転移温度はARの T_g とF1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(1)を用いて最小2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 は約44.6、 k は約1.01であった。 k が1であることは相溶性があることを示している。 q が正で大きいことはARとF1の相互作用が大きいことを示している。

Fig.4に、F2の量とガラス転移温度の関係を示した。ハイブリッド体のガラス転移温度はARの T_g とF2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2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 は約-15.1、 k は約1.00であった。 q が負であることからARとF2の相互作用が小さく分離傾向にあると考えられる。

3.2 DMA測定結果

Fig.5にARおよびAR/F1ハイブリッド体の動的粘弾性を110Hzで測定したときの弾性率の温度依存性を示した。

Fig.3 Tg of AR, F1 and AR/F1 composites v.s. their filler contents measured by DSC.

Fig.4 Tg of AR, F2 and AR/F2 composites v.s. their filler contents measured by DSC.

Fig.5 Temperature dependence of the storage modulus for AR (○) and AR/F1(50wt%) (△) and loss modulus for AR (●) and AR/F1(50wt%) (▲) at 110 Hz.

AR単独のフィルムでは、約-32℃から貯蔵弾性率 (○) の低下が始まった。約-28℃に損失弾性率 (●) のピークが見られた。F1を50%ブレンドしたものでは、貯蔵弾性率 (△) は高くなり、ガラス転移により貯蔵弾性率が低下する温度は約17℃と高くなった。損失弾性率 (▲) のピーク値はAR単独の場合より高くなり、ピーク温度も約

Fig.6 Temperature dependence of the $\tan \delta$ at 110 Hz for AR and AR/F1 composites: AR (○), AR/F1 (33.3wt%) (■), AR/F1 (50wt%) (△), AR/F1 (66.7wt%) (◆).

Fig.7 Temperature dependence of the $\tan \delta$ at 110 Hz for AR and AR/F2 composites: AR (○), AR/F2 (33.3wt%) (■), AR/F2 (50wt%) (△), AR/F2 (66.7wt%) (◆).

23℃とAR単独の場合より高くなった。

Fig.6にARおよびAR/F1ハイブリッド体の動的粘弾性を110Hzで測定したときの損失正接の温度依存性を示した。AR単独 (○) のフィルムでは、約-15℃にガラス転移による損失正接のピークがあり、ピーク値は約2.2であった。

$\tan \delta$ のピーク値は、F1を33.3%ブレンドしたものでは、約12℃で3.8、F1を50%ブレンドしたものでは約35℃で3.9、F1を66.7%ブレンドしたものでは約43℃で5.0となった。このようにF1を添加するとピーク温度は上昇し、 $\tan \delta$ のピーク値は大きくなった。

Fig.7にARおよびAR/F2ハイブリッド体の動的粘弾性を110Hzで測定したときの損失正接の温度依存性を示した。F2を33.3%ブレンドしたものでは、 $\tan \delta$ のピーク温度とピーク値は約15℃で約3.2、F2を50%ブレンドしたものでは約26℃で約4.0、F2を66.7%ブレンドしたものでは約39℃で約6.7となった。F2を添加するとF1と同様にピーク温度は上昇し、 $\tan \delta$ のピーク値は大きくなった。F1とF2で $\tan \delta$ のピークの値に大差はなかった。

Kweiの q 値から得られたAR/F1系の相互作用がAR/F2系の相互作用より強いという結果にもかかわらず、 $\tan \delta$ の大きさに大差がなかった。これらの結果から、ポ

Fig.8-1 Photographs of AR/F1 and AR/F2 composites annealed at 60°C for 10 days.

リマーとフィラー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。

3.3 安定性試験

AR/F1ハイブリッド体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い。AR/F2ハイブリッド体では1か月ほど室温で放置すると表面が白くなる。これはF2が表面にしみだして結晶化するためである。結晶化すると $\tan \delta$ が低くなり、 $\tan \delta$ 型の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AR/F1ハイブリッド体とAR/F2ハイブリッド体を用いて真空乾燥機中で真空にし、60°Cで10日間行った。Fig.8-1に加熱安定試験を行った後の試料の概観を示した。試料はいずれも最初は透明であった。F1を33.3%と50.0%加えたものは試験後も透明のままであった。F1を66.7%加えたものは試験後全体的に白濁していた。これは、F1が結晶化したためである。AR/F2ハイブリッド体ではいずれも周囲が白濁した。試験中にARとF2が分離し、F2が結晶化したためである（DSCで結晶を確認した）。これらの結果から、AR/F2系ではいずれも安定性が低いが、AR/F1系ではF1の添加量が50wt%以下のものは安定であることが分かった。

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、AR/F1（50wt%以下）では変化がほとんどなかったが、AR/F1（66.6wt%）やAR/F2系では大きく変化していた。結果の1例をFig.8-2に示した。3か月

Fig.8-2 Temperature dependence of the $\tan \delta$ at 110 Hz for AR/F2 composites: AR(○), AR/F2(50wt%)(△)after 1 day, AR/F2(50wt%)after 3months(■), AR/F2(50wt%)annealed at 60°C for 10 days; outside(◆), AR/F2(50wt%)annealed at 60°C for 10 days; inside(●)

間室温で放置後のAR/F2（50wt%）試料を測定した結果を■で示した。 $\tan \delta$ のピーク値は低くなった。加熱試験後の試料の白くなった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。内側の透明な部分（●）は製造直後の結果と近い結果であった。

これらのF1とF2の安定性の差はアクリルゴムと有機低分子の相互作用の差によるものであると考えられる。F1とアクリルゴム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F1とアクリルゴムの間に強い相互作用があり、F2とアクリルゴム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、F1の添加量が増えると相互作用していない過剰のF1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。

3.4 フーリエ変換赤外分光（FT-IR）試験

共有結合は約50-100kcal/molの結合エネルギーであり、水素結合は約2-8kcal/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、有機フィラーの安定化に寄与すると想像できる。有機フィラーは水酸基をもっているため、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.9-1に透過法により測定したAR、F1およびAR/F1ハイブリッド体のFT-IRスペクトルを示した。Fig.9-1の(a)に示したようにF1では 3506cm^{-1} にフリーのOH伸縮振動によるピークが見られた。 3322cm^{-1} にF1-F1間で水素結合しているOH伸縮振動によるピークが見られた。模式図をFig.10-1に示した。F1の状態が結晶と非晶でピークに大差はなかった。

Fig.9-1の(b),(c)および(d)に示したように、AR/F1ハイブリッド体では $3440\sim 3450\text{cm}^{-1}$ にAR-F1間のOH伸縮振動によるピークが見られた。模式図をFig.10に示した。F1の量が50wt%以下のAR/F1ハイブリッド体では

3510 cm^{-1} 付近にフリーのOH伸縮振動によるピークが見られなかったが、F1を66.7wt%加えたものではショルダーが、80wt%加えたものではフリーのOH伸縮振動によるピークが見られた。これらのことから、F1の量が過剰になるとフリーのOHができ、水素結合していないF1が存在していることが分かった。相互作用していないF1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.9-2の(a)に示したようにF1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ARでは1733 cm^{-1} にC=Oの伸縮振動によるピークが見られた。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ボニル基によるものである。

(c)と(d)のAR/F1ハイブリッド体でそれぞれ1713 cm^{-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AR-F1間で水素結合したF1のOH伸縮振動によるものであることが確認できた。

Fig.11-1にAR, F2およびAR/F2ハイブリッド体の透過法により測定したFT-IRスペクトルを示した。Fig.11-1の(a)に示したようにF2の結晶では3639 cm^{-1} と3600 cm^{-1} にOH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F2-F2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。目下検討中である。(b)のF2の非晶では3642 cm^{-1} にフリーのOH伸縮振動によるピークが見られたが、3600 cm^{-1} のピークは見られなかった。これは非晶性によるものと思われた。

水素結合を受けたOH伸縮振動によるピークは一般に3200~3600 (s) cm^{-1} に幅広いピークとして観察される。また、F2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もっているため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AR/F2ハイブリッド体では3630~3640 cm^{-1} にフリーのOH伸縮振動によるピークが見られた。このことからF2は結晶化しやすくなっていると考えられる。

Fig.11-2に示したように非晶のF2では1741 cm^{-1} に一つのピークが見られたが、結晶のF2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。AR/F2ハイブリッド体では1744 cm^{-1} と1733 cm^{-1} にC=Oの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思われた。

Fig.9-1 FT-IR spectra of AR, F1 and AR/F1composites:(a)F1 (crystal),(b) AR/F1 (80wt%),(c) AR/F1 (66.7wt%),(d) AR/F1 (50.0wt%),(e) AR.

Fig.9-2 FT-IR spectra of AR, F1 and AR/F1composites:(a)F1 (crystal),(c) AR/F1 (66.7wt%),(d) AR/F1 (50.0wt%) (e) AR.

Fig.10 Schematic diagram of F1-F1 hydrogen bond. (a) and AR-F1 (b) hydrogen bond.

Fig.11-1 FT-IR spectra of AR, F2 and AR/F2 composites: (a) F2 (crystal), (b) F2 (amorphous), (c) AR/F2 (66.7wt%), (d) AR/F2 (50.0wt%), (e) AR.

4. 結 論

1. DSCの結果では、AR/F1系、AR/F2系のいずれも常温で相溶性があった。
2. Kweiの q 値はAR/F1系では約+44.6、AR/F2系では-15.9であり、ARとF1間の相互作用が強く、ARとF2間の相互作用が小さいことが分かった。

Fig.11-2 FT-IR spectra of AR, F2 and AR/F2 composites: (a) F2 (crystal), (b) F2 (amorphous), (c) AR/F2 (66.7wt%), (d) AR/F2 (50.0wt%), (e) AR.

3. アクリルゴムにF1やF2をブレンドしたもの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。
4. 60℃での安定性試験では、AR/F1系でF1の量が50wt%までのハイブリッド体が良好であった。
5. FT-IR測定で、AR/F1系ではAR-F1間とF1-F1の間で水素結合を観測したが、AR/F2系ではARとF2の間で水素結合は観測できなかった。
6. AR/F1系が経時安定性が良いのはARとF1間の分子間水素結合をしているためだと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 井上清博, 伊藤哲也, 松崎生馬, 金子 核, 黒本雅哲, 住田雅夫: 繊維誌, **56**, 443 (2000)
- 2) Gordon, M., Taylor, J. S.: *J. Appl. Chem. (London)*, **2**, 493 (1952)
- 3) Fox, T. G.: *Bull Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956)
- 4) Kelley, F. N., Bueche, F.: *J Polym. Sci.*, **50**, 549 (1961)
- 5) Couchman, P. R.: *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978)
- 6) Pomposo, J. A., Eguiazabal, I., Calahorra, E., Cortázar, M.: *Polym.*, **34**(1), 95 (1993)
- 7) Kwei, T. K.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edn.*, **22**, 307 (1984)
- 8) Slark, A. T.: *Polym.*, **40**, 1935 (1999)
- 9) Lin, A. A., Kwei, T. K., Reiser, A.: *Macromolecules*, **22**, 4112 (1989)

*

*

*

*

*