井上 清博・伊藤 哲也・住田 雅夫

Properties of Polymer Blends /Organic Filler Damping Materials

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

Damping behaviors of multiphase polymers/organic filler composites damping materials prepared from a mixture of chlorinated polyethylene (CPE), Acryl Rubber (AR) and N, N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide (DBS) were investigated by means of dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry measurement and observation of scanning electron microscopy. The damping property can be estimated by the loss modulus, E'' , or the loss tangent, $\tan \delta$, or the loss factor, γ . The intensities of the $\tan \delta$ peak of CPE/AR blends were around from one to two. The high intensities of $\tan \delta$ peak are desired for constrained layer damping. The CPE/AR/DBS organic hybrid damping materials exhibit the higher loss modulus values than CPE, AR or their blends at wide temperature range. Maximized loss modulus values are desired for extensional damping. The tailored damping property will be obtained by the control of organic filler content.

(Received on May 17, 2000)

Key Word : Organic filler, Hybrid, Damping, $\tan \delta$, Loss modulus, Blend

1. 緒 言

科学技術の発展により、高度で複雑なシステムの社会が出現し、制振材料にも高度な性能が要求されるようになった^{1), 2)}。高分子材料の減衰特性は動力学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^{3-5), 7-9)}。

減衰材料の性能指標として損失正接をとった場合、一般に0.3を超えるものが優れた減衰材料と言われる⁶⁾。これまで我々は損失正接2以上を目標に材料開発を行ってきた。しかしながら用途によっては、損失正接よりも損失弾性率の大きさが重要視される場合がある。例えば、非拘束型の複合制振板として減衰材料を用いる場合には高い損失弾性率のものが望ましいとされる。

そこで本報では、有機ハイブリッド系制振材料の損失弾性率の向上を目的とし、機能性有機低分子フィラー添加およびポリマー成分のブレンドの効果について検討を行った。

塩素化ポリエチレンや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。これらは損失正接型の制振材料であると言える。

これらのポリマーに機能性有機低分子をブレンドし、結晶化させることによって無機フィラーでは得られない広い温度範囲で高い損失弾性率をもつ材料が得られた。また、機能性有機フィラーの添加量を調整することによって、広い温度範囲で損失弾性率と損失正接を用途に応じて調整することが可能となった。

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%)とアクリルゴム(AR; 日本ゼオン(株)Nipol AR31)を用いた。機能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: ノクセラーDZ)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℃で10分間行った。ホットプレスを用い、140℃, 20MPaで成形し、CPE, AR, DBS単独、およびそれらをブレンドした試

Fig.1 DSC Curves of AR, CPE and AR/CPE blend :
(a) AR, (b) AR/CPE 1/1 blend, (c) CPE.

料を作製した。ポリマーブレンド体の割合を AR / CPE 1/3, 1/1, 3/1, ポリマー／有機低分子ブレンド体の割合を AR/CPE/DBS 0/1/1, 1/3/4, 1/1/2, 3/1/4 とした。

2.3 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し、イオンでエッチングした。

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 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 50Hz で、昇温速度 10°C/min, 動的ひずみ 0.1% で、引張りモードで行った。試料のサイズは約 20mm × 5mm × 1mm とした。

3. 結果と考察

3.1 AR/CPE ブレンド体

Fig.1 に AR および CPE 単体, AR/CPE 1/1 ブレンド体それぞれの DSC を測定した結果を示した。(a) は AR の測定結果である。ガラス転移温度は約 -15°C で、約 -10°C にエンタルピー緩和によるピークが見られた。他に大きな吸・発熱ピークが見られないことから AR は結晶化しない無定形のポリマーであることが分かった。(c) は CPE の測定結果である。約 -17°C に温度領域の広い(-30°C から 6°C まで)ガラス転移によるジャンプが見られた。転移量は約 0.093mW/mg であった。約 42°C と約 119°C には小さな吸熱ピークが見られた。これらはそれぞれ、使用した CPE にごくわずかな含まれる塩素化ポリエチレンの結晶およびポリエチレンの結晶の融解によるものであり、CPE はほぼ無定形であると考えられる。(b) は AR/CPE 1/1 のブレンド体を DSC 測定した結果である。ガラス転移点は約 -16°C に観察された。AR と CPE の中間の曲線が得ら

Fig.2(a) Temperature dependence of storage modulus (E') at 50 Hz for AR(Δ), CPE ($\circ$) and AR/CPE 1/1 blend ($\blacksquare$).

Fig.2(b) Temperature dependence of loss modulus (E'') at 50 Hz for AR, CPE and AR/CPE 1/1 blend: AR/CPE; 0/1 ($\circ$), 1/1 ($\blacksquare$), 1/0 (Δ).

Fig.2(c) Temperature dependence of $\tan \delta$ at 50 Hz for AR, CPE and AR/CPE blend: AR/CPE; 0/1 ($\circ$), 1/1 ($\blacksquare$), 1/0 (Δ).

れた。

一般に二つの異なったガラス転移温度をもつポリマーのブレンドでは、ガラス転移が一つになった場合には相溶性があると考えられるが、今回の場合では AR と CPE のガラス転移領域が重なっているため、ブレンド体が相溶であるかどうかは判断できない。

Fig.2 に AR, CPE および AR/CPE ブレンド体の動的粘弾性を測定した結果を示した。Fig.2(a) は 50Hz で測定した時の貯蔵弾性率の温度依存性を示したものである。CPE 単体($\circ$)のフィルムでは、貯蔵弾性率の低下は -20°C 近辺から始まり、比較的ゆっくりと低下し、約 20°C まで続いた。その後は更に緩慢に低下した。AR(Δ)の貯蔵弾性

Fig.3(a) Scanning electron micrograph of AR/CPE 1/3 blend.

Fig.3(c) Scanning electron micrograph of AR/CPE 3/1 blend.

Fig.3(b) Scanning electron micrograph of AR/CPE 1/1 blend.

率はガラス転移点以下ではCPEより高く、ガラス転移点以上ではCPEより低かった。またAR/CPE 1/1 ブレンド体 (■) の貯蔵弾性率はガラス転移点以下ではARに近く、ガラス転移点以上ではCPEより低くなった。

Fig.2(b)に50Hzで測定した時の損失弾性率の温度依存性を示した。CPE単独(○)のフィルムでは、約 -16°C にピークが見られた。AR(△)の貯蔵弾性率のピークは約 -7°C にあり、AR/CPE 1/1 ブレンド体(■)もそれに近い温度にピークが見られた。50 $^{\circ}\text{C}$ 以上ではCPEはARよりも高い損失弾性率を示し、AR/CPE 1/1 ブレンド体の損失弾性率はそれらの中間の値を示していた。

Fig.2(c)に50Hzで測定した時の損失正接の温度依存性を示した。CPE単独(○)のフィルムでは、損失正接は約 -3°C にピークがあり最大値は約1であった。AR(△)の損失正接のピークは約 7°C 、最大値は約2.4であった。またAR/CPE 1/1 ブレンド体(■)のピークは 2°C 、最大値は約1.45で、室温付近においても比較的高い値を示した。

以上、動的粘弾性測定の結果から、これらのポリマーおよびポリマーブレンド体は室温近辺における損失正接は高いが、貯蔵弾性率や損失弾性率が低いことが分かった。

次にAR/CPEブレンド体のSEMによる観察結果を

Fig.4 DSC Curves of AR/CPE/DBS hybrid damping materials: (a) AR/CPE/DZ 1/3/4, (b) AR/CPE/DZ 1/1/2, (c) AR/CPE/DZ 3/1/4.

Fig.3に示す。Fig.3(a)はAR/CPE 1/3、Fig.3(b)はAR/CPE 1/1、Fig.3(c)はAR/CPE 3/1の試料断面のSEM写真である。いずれも黒い部分がAR相、白っぽく見える部分がCPE相と見られ、AR/CPEブレンド体が非相溶であることが分かる。通常、非相溶系では多い成分が連続相となり、少ない成分が島になる海島構造をとることが多いが、AR/CPE 1/3ではCPEが連続相となっているものの、相互に入り込んだ複雑な形態をとっていた。AR/CPE 1/1ではARが連続相となり、CPEが島に近くなったが、相互に入り込んだ構造を残していた。AR/CPE 3/1では、ARが海でCPEが島の海島構造が明確になった。島の形状はフィルム表面と平行の方向に細長い扁平な形状であった。

3.2 AR/CPE/DBSのハイブリッド体

Fig.4に製造後2か月間室温で保持して結晶化させたAR/CPE/DBS ハイブリッド体のDSC測定結果を示した。(a)はAR/CPE/DBS 1/3/4、(b)はAR/CPE/DBS 1/1/2、(c)はAR/CPE/DBS 3/1/4のDSC測定結果である。

いずれも、 -14°C 付近でガラス転移によるジャンプを示した。ガラス転移温度はDBSを加えてないものより若干高い値となった。1/3/4の融解のピーク温度は約 95.5°C で融解熱は約 27.3 J/g であった。1/1/2の融解のピーク温

Fig.5(a) Scanning electron micrograph of AR/CPE/DBS 1/3/4 hybrid.

Fig.5(b) Scanning electron micrograph of AR/CPE/DBS 1/1/2 hybrid.

Fig.5(c) Scanning electron micrograph of AR/CPE/DBS 3/1/4 hybrid.

度は約98.6℃で融解熱は約29.2J/gであった。3/1/4の融解のピーク温度は約101℃で融解熱は約29.8J/gであった。いずれも融解熱に大きな違いは見られないが、CPEに対するDBSの割合が増えるにつれてピークは高温側へシフトし、高く鋭くなる傾向が見られた。また、DBS単体の融点は106.5℃で融解熱は約65J/gである⁷⁾ことから、ブレンド体中のDBSは殆ど結晶化していると考えられる。

CPE/DBS系ではDBS量の増加に伴い融解ピークが高温側へシフトすることが分かっている。このことからAR, CPE, DBSブレンド体においてDBSが選択的にCPE相に存在すると考えると、このピークシフトが説明できる。

融解ピークがブロードなのは結晶構造の乱れやサイズの不均一によるものと考えられるが、DBSの一部が分解している可能性も考えられる。

Fig.5にAR/CPE/DBSブレンド体のSEMの観察結果を示した。Fig.5(a)はAR/CPE/DBS 1/3/4, Fig.5(b)はAR/CPE/DBS 1/1/2, Fig.5(c)はAR/CPE/DBS 3/1/4の試料断面のSEM写真である。AR/CPE/DBS 1/3/4では、棒状のドメインが観察されたが、AR/CPE/DBS 1/1/2とAR/CPE/DBS 3/1/4では、塊状の組織が観察された。

AR/CPE/DBS 1/3/4で見られた針状ドメインではAR, CPE, DBSが一体となったハイブリッドを形成されていると考えられる。著者らはすでにCPE/DBS有機ハイブリッド系においてこのようなCPE, DBSが一体となった針状ドメインが観察される場合があることを確認している⁸⁾。AR/CPE/DBS 1/9/10, 1/4/5, 1/3/4, 1/2/3といったCPEに対してARの割合が少ない配合では、室温で放置すると全ての試料で針状ドメインのハイブリッドが得られた。

CPEとDBSはロールで簡単に混合できるがARとDBSは相溶性が悪く、また先のDSCの結果からも3者のブレンド体においてDBSは選択的にCPE相に存在していると考えられる。このことからAR/CPE/DBS 1/1/2とAR/CPE/DBS 3/1/4のSEM写真で見られる塊状のものはCPEとDBSが主成分であるハイブリッド体であると考えられる。AR/CPE/DBS 1/1/2では塊状ドメインのサイズは大きく、AR量の多いAR/CPE/DBS 3/1/4ではドメインサイズが小さくなった。また塊の隙間にはARが観察できた。

Fig.6にAR, CPEおよびAR/CPE/DBSブレンド体の動的粘弾性を測定した結果を示した。Fig.6(a)に50Hzで測定した時の貯蔵弾性率の温度依存性を示した。アルミナ等の無機フィラーを添加した場合、ガラス転移温度や貯蔵弾性率は増加するがカーブの形は大きく変化しない⁹⁾。ところが、0/1/1に見られるようにCPEにDBSを加えたものでは貯蔵弾性率は緩やかに2段階で低下した。アクリルゴムを加えた多元ポリマー系では、貯蔵弾性率は3/1/4が一番大きく、1/1/1, 1/3/4の順に小さい値となったが、大体同じ傾向を示した。低下は3段階になっていた。

Fig.6(b)に50Hzで測定した時の損失弾性率の温度依存性を示した。ガラス転移点以下の温度では1/1/1, 3/1/4, 1/3/4の順に高く、ガラス転移以上の温度では3/1/4, 1/1/1, 1/3/4の順に高かった。Fig.2(b)と比較して分かるように、DBS添加して結晶化させることにより広い温度

Fig.6(a) Temperature dependence of storage modulus (E') at 50Hz for AR/CPE/DBS hybrids: 0/1/1 (●), 1/3/4 (○), 1/1/1 (■), 3/1/4 (△), 1/0/0 (---)

Fig.6(b) Temperature dependence of loss modulus (E'') at 50 Hz for AR/CPE/DBS hybrids: 0/1/1 (●), 1/3/4 (○), 1/1/1 (■), 3/1/4 (△), 1/0/0 (---)

Fig.6(c) Temperature dependence of $\tan \delta$ at 50Hz for AR/CPE/DBS hybrids: 1/3/4 (○), 1/1/1 (■), 3/1/4 (△)

範囲で高い損失弾性率の値を示した。

Fig.6(c)に50Hzで測定した時の損失正接の温度依存性を示した。いずれも損失正接は約3℃にピークがあり最大値は約0.32であった。室温以上の温度域でも値は大きく低下することなく0.2以上と高い値を維持していた。

このようにAR/CPE/DBSブレンド体では無機フィラー添加では得られないような、高温域にまで及ぶ高い貯蔵・損失弾性率といった優れた動的粘弾性特性を示すことが分かった。これはDBS結晶が硬いフィラーとして作用するだけではなく、DBS結晶とCPEの間に生じる相互作用、更にはDBS結晶の周りやCPEとの界面に残存している非

晶のDBSによる緩和機構が作用しているためと考えられる。また非晶性DBSの分解物が影響を及ぼしている可能性もあり、引き続き検討中である。

4. 結 論

1. ARとCPEのブレンド体の動的粘弾性を測定した結果、ブレンド体はAR,CPEそれぞれ単独のポリマーが示す値の中間の値を示した。
2. AR/CPEブレンド体では室温近辺で損失正接は高いが、貯蔵弾性率や損失弾性率が低いことが分かった。
3. SEMによるARとCPEのブレンド体の組織観察の結果、本研究におけるブレンド条件ではARとCPEは非相溶であり、AR/CPE 3/1および1/1では互いに入り込んだ構造、1/3では海島構造が観察された。
4. AR/CPE/DBSブレンド体におけるDSC測定およびSEM観察の結果より、DBSはCPE相にのみ存在すると考えられる。
5. AR/CPE/DBSブレンド体は広い温度範囲で高い貯蔵弾性率、損失弾性率を示した。これは結晶化DBSが硬いフィラーとして作用するのみならず、CPEとの相互作用および残存する非晶DBSなどの有機フィラー特有の効果によるものと考えられる。
6. ブレンド体中でDBSを結晶化させることにより、損失弾性率が高くなる温度範囲と損失正接が高くなる温度範囲を重ねることが出来た。これにより、DBSの添加量を調節することで任意の制振性能を有する制振材料の設計が可能となった。

参 考 文 献

- 1) Sumita, M., Gohda, H., Asai, S., Miyasaka, K., Furuta, A., Suzuki, Y., Uchino, K.: *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 657 (1991)
- 2) Uchino, K., Ishii, T.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **96** [8], 863 (1988)
- 3) 金子 核, 浅井茂雄, 住田雅夫, 井上清博: 繊維学会予稿集, F-172 (1998)
- 4) 伊藤哲也, 井上清博, 三浦 正, 住田雅夫: 日ゴム協研究発表講演要旨集, 27 (2000)
- 5) 井上清博, 伊藤哲也, 三浦 正, 金子 核, 黒本雅哲, 住田雅夫: 日ゴム協誌, **74**, 63 (2001)
- 6) Hu, R., Dononie, V. L., El-Aasser, M. S., Pearson, R. A., Hilner, A., Mylonakis, S. G., Sperling, L. H.: *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **35**, 1501 (1997)
- 7) 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**, 443 (2000)
- 8) 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**, 47 (2001)
- 9) 黒本雅哲, 井上清博, 浅井茂雄, 住田雅夫: 材料, **50**, 316 (2001)