

カーボンフィラーを添加した樹脂複合材からなる  
柔軟なひずみセンサ材料の開発

Development of flexible strain sensor materials based on  
polymer composites including carbon fillers

吉村 圭二郎



# 目 次

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

### 1.2 柔軟ひずみセンサ

### 1.3 カーボンフィラーを添加した樹脂複合材

#### 1.3.1 カーボンフィラー

#### 1.3.2 樹脂

#### 1.3.3 複合化に伴う機械的・電気的特性の変化

### 1.4 多孔質材料

#### 1.4.1 多孔質化による効果

#### 1.4.2 多孔質化の手法

#### 1.4.3 多孔質複合材からなるひずみセンサ材料の考案

### 1.5 傾斜機能材料

#### 1.5.1 傾斜機能材料の概念と応用

#### 1.5.2 スペーサー法による傾斜多孔質樹脂の作製方法

#### 1.5.3 傾斜多孔質複合材からなるひずみセンサ材料の考案

### 1.6 本論文の目的と構成

### 参考文献

## 第2章 カーボンマイクロコイル/樹脂複合材

### 2.1 緒言

### 2.2 カーボンマイクロコイルの添加が複合材の機械的特性に与える影響

#### 2.2.1 実験方法

#### 2.2.2 機械的特性

#### 2.2.3 内部および破断面観察

#### 2.2.4 考察

### 2.3 カーボンマイクロコイル/樹脂複合材のひずみセンシング特性

#### 2.3.1 実験方法

#### 2.3.2 電気的特性

#### 2.3.3 機械的特性

#### 2.3.4 考察

### 2.4 結言

### 参考文献

## 第3章 多孔質複合材

### 3.1 緒言

### 3.2 ケッチェンブラック/多孔質樹脂複合材のひずみセンシング特性

#### 3.2.1 実験方法

#### 3.2.2 多孔質構造の観察・測定

#### 3.2.3 機械的・電気的特性

#### 3.2.4 ひずみセンサ材料としての特性

#### 3.2.5 考察

### 3.3 カーボンマイクロコイル/多孔質樹脂複合材のひずみセンシング特性

#### 3.3.1 実験方法

#### 3.3.2 多孔質構造の観察・測定

#### 3.3.3 機械的・電気的特性

#### 3.3.4 ひずみセンサ材料としての特性

#### 3.3.5 考察

### 3.4 結言

### 参考文献

## 第4章 傾斜多孔質複合材

### 4.1 緒言

### 4.2 傾斜多孔質樹脂の機械的特性

#### 4.2.1 実験方法

#### 4.2.2 傾斜多孔質構造の観察・測定

#### 4.2.3 機械的特性の評価

#### 4.2.4 デジタル画像相関法によるひずみ解析

#### 4.2.5 考察

### 4.3 傾斜多孔質複合材のひずみセンシング特性

#### 4.3.1 実験方法

#### 4.3.2 傾斜多孔質構造の観察・測定

#### 4.3.3 機械的・電気的特性の評価

#### 4.3.4 デジタル画像相関法によるひずみ解析

#### 4.3.5 ヒステリシス特性

#### 4.3.6 考察

### 4.4 結言

### 参考文献

第 5 章 総括

関連論文目録

謝辞

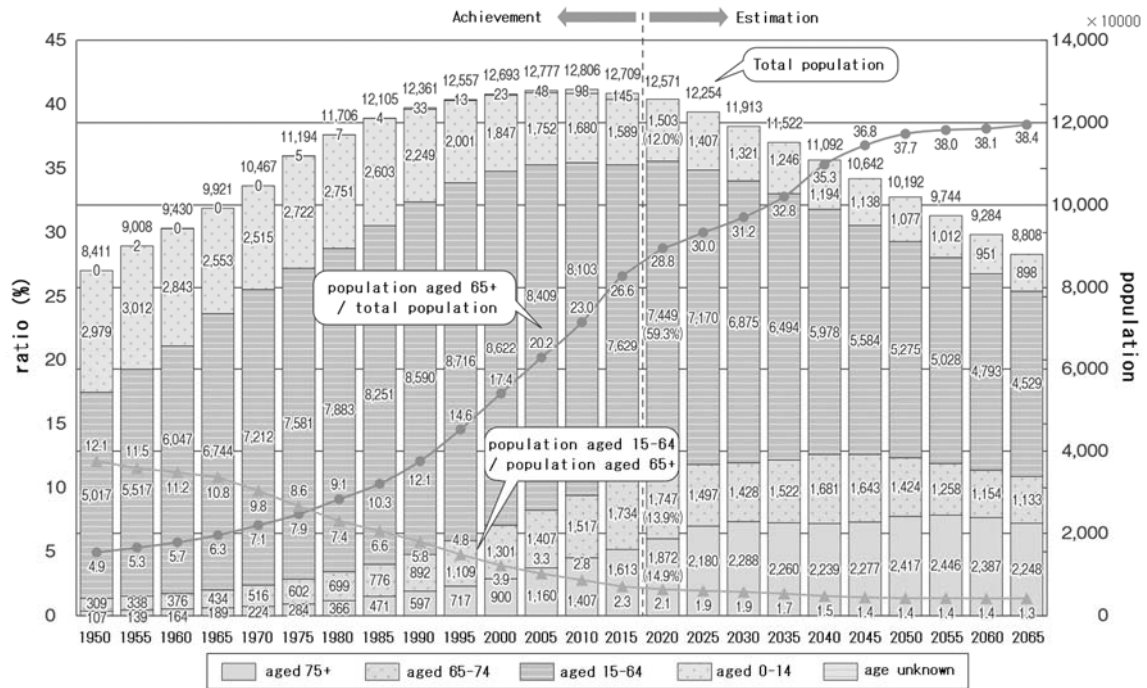
# 第1章 序論

## 1.1 緒言

近年になり、高齢化社会が急速に進む日本をはじめとした先進国においては、労働者人口不足の問題が深刻になっている<sup>1-1)</sup>。Fig. 1-1 に示すように、日本国内では2015年の時点において、総人口に対する65歳以上の高齢者人口の割合は25%を超えており、今後も増加を続けると予測されている。一方で15-64歳の労働者人口は1995年をピークに減少に転じており、2015年の時点で60%程度となっている。この結果、高齢化社会の指標である65歳以上人口に対する15-64歳人口の比率は今後ますます減少し、2065年には、65歳以上の高齢者1人を1.3人の労働者で支える比率になると予測されている。

労働者人口減少の影響は、今後さらに需要が増えてくる医療介護や生活支援の現場で特に大きく表れると考えられる。そのため、このような現場で労働者の役割を代替する医療介護・生活支援ロボットの開発が期待されるようになってきた<sup>1-2)</sup>。2017年には経済産業省および厚生労働省は「ロボット技術の介護利用における重点分野」を改訂し、移乗介助、移動支援、排泄支援、見守り・コミュニケーション、入浴支援、介護業務支援を重要課題とし、これらに関する医療介護・生活支援ロボットの開発を積極的に支援している<sup>1-3)</sup>。

これらのロボットは人間に近い環境で用いられる機会が多くなるため、既存の産業用途のロボットなどとは異なった製品設計が必要となってくる。生活支援の場で用いられるロボットは、予測の難しい素早い動きをする子供から身体機能の衰えた高齢者まで様々な人間と共に長時間過ごすことになるため、Fig. 1-2 (a)に示すような接触事故を回避することが重要となる<sup>1-4)</sup>。また、医療介護に用いられるロボットでは、車いすからベッドへの患者の移乗介護などの際に、Fig. 1-2 (b)に示すように、抱きかかえたりする形で人間と接する機会が多くなってくる<sup>1-5)</sup>。このような役割を行うロボットと人間の接触部分においては、事故を防ぎ快適な接触を実現するため、固い素材ではなく軟らかい緩衝材などを用いることが望ましい。また、ロボットが人間との接触状態を正しく把握し、これを制御していくためには、接触部位の付近にひずみセンサ材料を用いる必要がある。これらを同時に効率的に達成することを目的とする場合には、ロボットの人間との接触部分に柔軟なひずみセンサ材料を配置することが有効となる<sup>1-6)</sup>。



(a)



(b)



Fig. 1-2. Contact with life support or medical care robots: (a) Collision between a robot and a human<sup>1-4)</sup>, (b) Robot holding a human<sup>1-5)</sup>.

## 1.2 柔軟ひずみセンサ

現在、ひずみ計測の分野で主に用いられているセンサは、金属線の伸縮に伴う電気抵抗の変化を利用したひずみゲージである。このひずみゲージは  $1.0 \times 10^{-3}\%$ 以下の小さなひずみまで正確に測定することができるが、測定可能なひずみ領域は狭く、通常の仕様では測定上限は数%程度となっている<sup>1-7)</sup>。また、弾性率の低い素材に貼り付けてセンシングを行う場合には、測定対象物の変形を拘束してしまい、適切にセンシングを行えないことがある。

前項で述べたように、人間との接触機会の多いロボットに用いるセンサ材料では、安全な接触を実現した上で適切なセンシングを行う必要があるため、高い柔軟性があり大変形状態においても正確なセンシングが行える材料であることが望ましい<sup>1-8)</sup>。このような柔軟ひずみセンサに関する研究は過去にも行われており、電気抵抗、静電容量、光学、超音波などの物理特性を利用した様々なセンサ材料が開発されている<sup>1-9)</sup>。これらの代表的な例の1つに、樹脂に導電性フィラーを添加して作製する、複合材の電気抵抗率変化を利用したセンサ材料がある<sup>1-10)</sup>。樹脂に導電性フィラーを添加する場合、低添加率では電気抵抗率の減少は少ないが、添加量が一定の値を超えると電気抵抗率が急激に減少し、一定の水準まで電気抵抗率が減少したところで、また電気抵抗率の減少が少なくなる (Fig. 1-3)<sup>1-11)</sup>。この電気抵抗率が急激に変化する領域 (Percolation threshold)にある複合材が外力を受け変形する場合には、変形に伴い内部の導電性フィラー間の接点が大きく増減するため、複合材全体の電気抵抗率が変化する (Fig. 1-4)<sup>1-12)</sup>。これを利用することでひずみの増減に応じて電気抵抗率が変化するひずみセンサ材料を作製することができる。

このような複合材からなるセンサ材料では、圧縮ひずみ 10%前後の領域まで電気抵抗率が減少するため、広範囲のひずみセンサ材料として利用できる。また、弾性率がマトリックスとする樹脂に依存して変化するため、柔軟性を制御しやすいメリットがある。しかし、導電性フィラー間の接点変化のみを利用したこのセンサ材料は、ひずみに対する感度がそれほど大きくなく、また圧縮ひずみが 10%を大きく超える領域においては、導電性フィラー間の接点の増加が安定しなくなるため、センシング可能なひずみ領域のさらなる拡大が難しいことが課題となっている。また、複合材の弾性率を減少させるために低弾性率の樹脂をマトリックスとして用いた場合には、ヒステリシス特性が大きく現れ、繰り返しひずみを加えた際の電気抵抗率変化の再現性が得られなくなることも問題となる。これらの特徴から、この導電性フィラーを添加した複合材からなるセンサ材料は、電子ピアノの鍵盤やビデオカメラのズームスイッチなどホビー用途には多く用いられているが<sup>1-13)</sup>、これを超えたさらなる用途拡大にはまだ至っていないのが現状である。



複合材センサ材料の特性に大きく影響を与える要素の1つが、添加する導電性フィラーの種類である。近年は樹脂の高機能化を目標とした様々な形状、特性のフィラー開発が行われており、これと樹脂との相性を見極めることにより、複合材センサ材料の特性はさらに向上させる余地がある。また、複合材センサ材料の弾性率を制御するためには、マトリックスとなる樹脂を変える以外にも、気孔を導入するといった方法がある。気孔の大小や密度、分布状態などを調整しながら複合材を多孔質化していくことで、センシング領域やヒステリシス特性を向上させることも期待できる。さらにここで傾斜機能材料のコンセプトを適用し、導入する気孔のサイズを傾斜化することができれば、変形時のひずみ分布が制御できるようになり、これらのセンシング特性をさらに向上できる可能性がある。

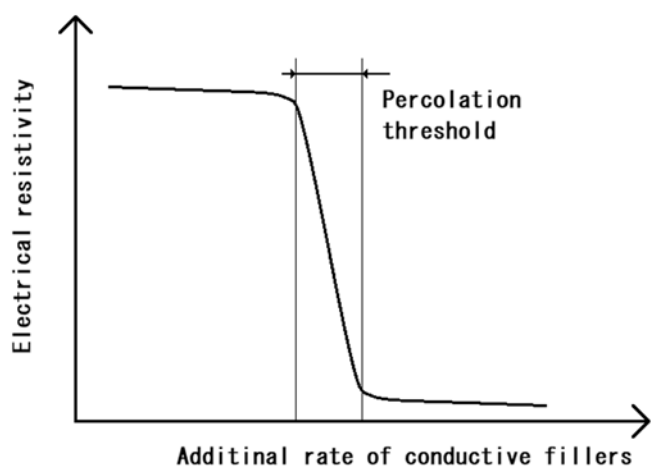


Fig. 1-3. Change in electrical resistivity of polymer based composites with an increase in additional rate of conductive fillers.

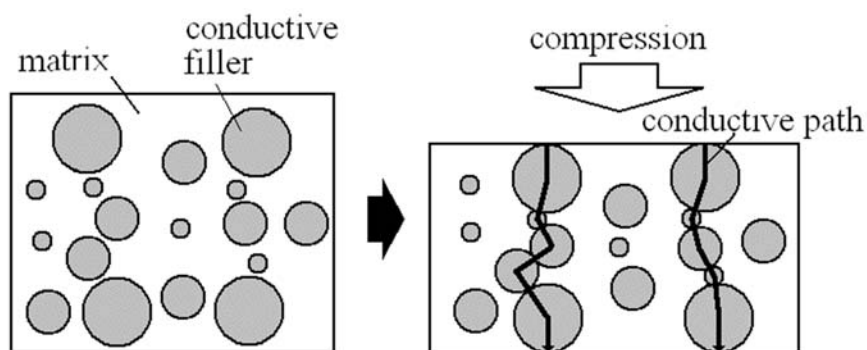


Fig. 1-4. Schematic representation of resistivity changes of a polymer based composite containing conductive fillers under compression.

### 1.3 カーボンフィラーを添加した樹脂複合材

#### 1.3.1 カーボンフィラー

樹脂を高機能化するためのフィラーには無機・有機系の様々な材料が用いられているが、樹脂への分散性が良く、導電性を有するフィラーとしてはカーボン材料が広く用いられている<sup>1-14)</sup>。カーボンフィラーの形状には粒子状、繊維状などの形状があり、用途に合わせて様々な樹脂に添加されている。

粒子状のカーボンフィラーとしては一次粒子径がナノメートルオーダーのカーボンブラック (CB) が有名であり、ひずみセンサ材料としての用途以外にも、黒色顔料や工業用ゴム製品の材料などとして、幅広く用いられている。また CB の導電性を強化した材料にケッチェンブラック (KB) がある。これは中空シェル構造を有した比表面積の大きいカーボン材料であり、数 wt% 程度の少量の添加で複合材の電気抵抗率を大きく減少させることができる<sup>1-15)</sup>。

繊維形状のカーボンフィラーの有名な例には、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に用いられている炭素繊維 (CF) があり、多くは直径が数  $\mu\text{m}$  程度でアスペクト比の高い円筒形状を有している。繊維形状のフィラーには基本的に異方性があり、軸方向に高い弾性率を有するため、これを利用して異方性材料として設計を行うことが多いが、ランダム配向で複合化し等方性材料として用いることもできる<sup>1-16)</sup>。炭素繊維の中には気相法により合成されるフィラーもあり、直径 150 nm 程度の気相法炭素繊維 (VGCF) や数 nm-数十 nm のカーボンナノチューブが開発されている。これらの繊維状フィラーはサイズが小さくアスペクト比が高いため、樹脂プレポリマーに均一に分散させることが難しく、複合化を行う場合には溶媒や超音波を用いて分散性を向上させるなどの工夫が重要となる。

最近では、フラーレンやグラフェンなどの新しいカーボン材料が開発され、注目を集めている。フラーレンはサッカーボールのような球状の、グラフェンは原子 1 個分の厚さの層状の材料であり、それぞれ形状に由来したユニークな機械的・電気的特性を有している。これらの新しいカーボン材料の 1 つに岐阜大学の元島らによって開発されたカーボンマイクロコイル (CMC) がある<sup>1-17)</sup>。これは Fig. 1-5 に示すように繊維径数百 nm、直径数  $\mu\text{m}$  の小さなコイル形状の炭素繊維であり、このサイズでありながら一般的なマクロスケールのコイルばねのように伸縮し、その際に自身の電気抵抗が変化する特性を持つ。マイクロスケールでこのような特性を有するフィラーは今までになく、CMC を添加した複合材料がどのような機械的・電気的特性を示すかについては興味もたれる。

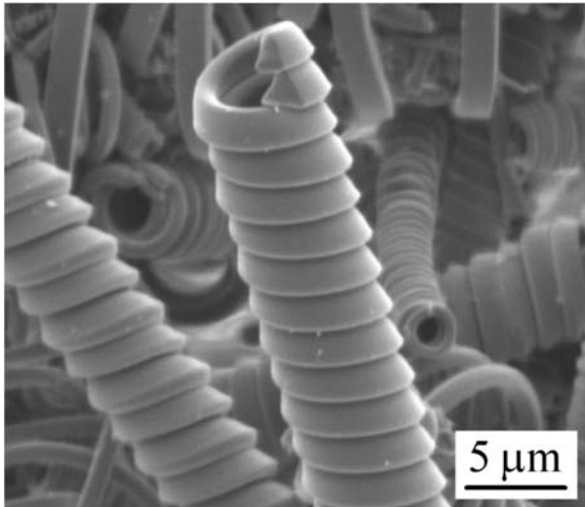


Fig. 1-5. SEM image of CMCs.

### 1.3.2 樹脂

マトリックスとなる樹脂は硬化特性で大きく2種類に分けると、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂に分類される。熱硬化性樹脂の代表的な例には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂などがあり、これらは硬化反応により高分子の網目構造を形成するため、再加熱しても元に戻らなくなることが特徴となる。このため、熱硬化性樹脂には耐熱性や機械強度に優れた特性を有する材料が多く、高い強度が必要とされる構造部材としても多く用いられている。軽量・高弾性率の複合材であるCFRPのマトリックスにも熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂が主に使用されており、これにはエポキシ樹脂自身の機械的強度が高く、またカーボンフィラーへの接着性が優れていることが関係している<sup>1-18)</sup>。

一方、熱可塑性樹脂の代表的な例には、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂などがあり、これらは一度硬化しても、加熱すると融解して再び流動性を持つことが特徴となる。この性質により、熱可塑性樹脂は射出成形や押出成形などの生産性の高い工法で、複雑な形状に加工することができるため、幅広い分野で活用されている。最近では、CFの短繊維と熱可塑性樹脂の複合材からなる自動車用シャーシの開発など<sup>1-19)</sup>、熱可塑性樹脂にカーボンフィラーを添加した複合材の開発研究が盛んに行われている。

樹脂の一部にはゴムやエラストマーとも呼ばれる高い柔軟性を有する材料があり、これとカーボンフィラーを複合化した材料も広く用いられている。例えば自動車用のタイヤは、加硫したゴムにカーボンブラックを加えて強度を飛躍的に向上させることにより、高い強度と柔軟性を併せ持つ優れた材料となっている。複合材センサのマトリックスにも、このようなゴム・エラストマー系の材料

が適しており、安定した物理的特性を持ち、変形しても容易には破断しない柔軟性を備えたシリコーン樹脂などが広く利用されている<sup>1-20)</sup>。

### 1.3.3 複合化に伴う機械的・電気的特性の変化

一般的にCFなどのカーボンフィラーの弾性率はマトリックスとなる周囲の樹脂と比較するとかなり大きい。このため、複合材が応力を受けて変形する際には、Fig. 1-6に示すように内部に添加されるカーボンフィラーが周囲の樹脂の変形を拘束した結果、複合材の受ける負荷の多くをカーボンフィラーが分担する形になる。このため、カーボンフィラーの添加により樹脂の弾性率はほとんどの場合には増加する<sup>1-14)</sup>。高い柔軟性を有する複合材センサ材料を作製しようとする際には、この複合化に伴う弾性率の増加を考慮して低弾性率の樹脂をマトリックスとして選定する必要がある。しかし、極端に低弾性率の樹脂はクリープ特性を有することが多く、このような樹脂をマトリックスとして複合材センサを作製する場合には、ヒステリシス特性が大きく表れる問題がある。

複合材センサ材料を圧縮変形させた際には、数%程度の低ひずみ領域では多くの場合に電気抵抗率が単調に減少するが、ひずみが10%程度になるとこの電気抵抗率の変化は少なくなり、さらにひずみを大きくしていった場合にはFig. 1-7のようにして導電パスが減少し電気抵抗率が増加に転じることもある。このような圧縮に伴う電気抵抗率の増加は、フィラー添加量が比較的少ない複合材や、繊維状フィラーを用いた複合材において多く報告されている<sup>1-21)</sup>。複合材センサ材料を広いひずみ領域で用いるためには、安定して導電パスの増減が起こり、単調に電気抵抗率が変化するひずみ領域を拡大させる必要がある。この測定可能なひずみ領域については、カーボンフィラーの形状、添加量を制御することである程度は改善することができるが、一定の限界がある。

こうした複合材センサ材料の柔軟性や測定可能ひずみ領域の問題を解決しようとした場合には、後述する複合材の多孔質化が1つの有効な手段となる。

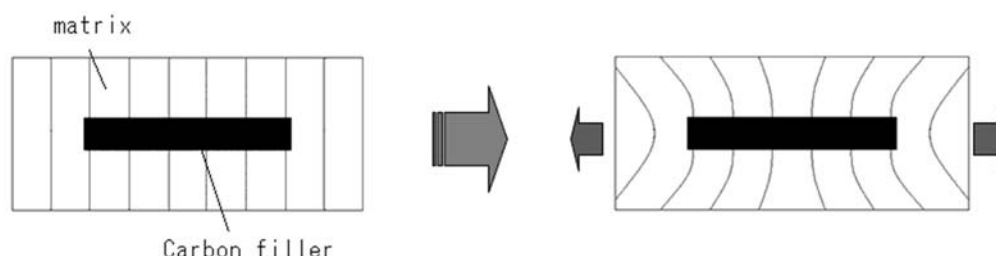


Fig. 1-6. A carbon filler in polymer matrix under tension.

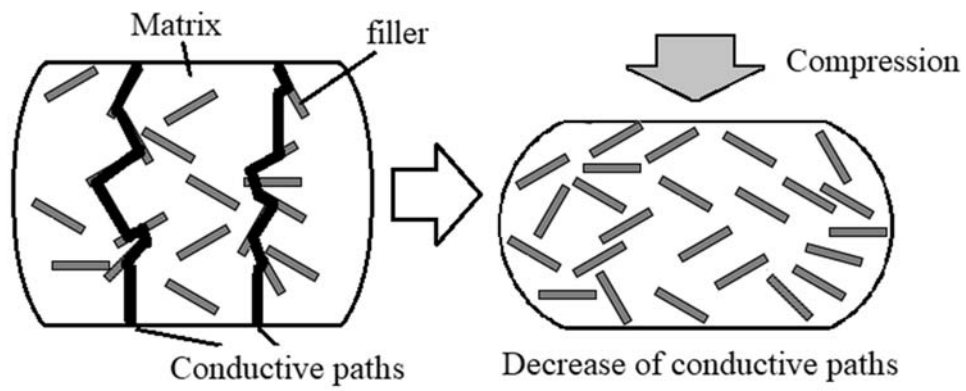


Fig. 1-7. Decrease of conductive paths in composites containing conductive fillers under compression.

## 1.4 多孔質材料

### 1.4.1 多孔質化による効果

多孔質化による樹脂の高機能化に関しては様々なグループで研究されているが、多くの場合には樹脂に軽量性、断熱性、通気(水)性を与えることを目的としている<sup>1-22)</sup>。樹脂に導入される気孔は大きく分けると2つに分類することができ、1つは樹脂内部に孤立している独立気孔(閉気孔)、もう1つが外部とつながっている連続気孔(開気孔)である(Fig. 1-8)<sup>1-23)</sup>。独立気孔を有する多孔質樹脂としては、軽量で断熱性にすぐれた発泡スチロールが広く知られている。一方、連続気孔を有した多孔質樹脂が用いられている製品には、一般にシヤチハタと呼ばれているインク浸透印がある。この製品では多孔質樹脂部分にインクが充填され、押し付ける際に適切な量だけインクが染み出ること、補充なしで何度も押印することが可能となっている<sup>1-24)</sup>。こうした連続気孔を有する樹脂においては、変形の際に気孔内部の気体に出入りが生じることから、高い柔軟性が付与されることが大きな特徴となる。

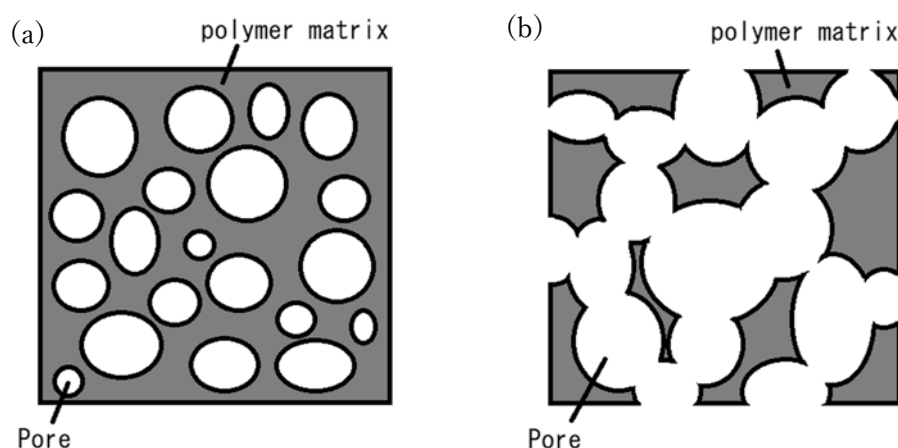


Fig. 1-8. Polymer matrix including (a) closed and (b) open pores.

### 1.4.2 多孔質化の手法

樹脂材料に多孔質構造を持たせる方法には、①溶解したガスから気泡を発生させる方法、②分散させた発泡剤の熱分解や化学反応によって気泡を発生させる方法、③大きい気泡を剪断で分割する方法、④フィラーを分散させた樹脂を延伸することでフィラーと樹脂の界面に隙間を生じさせる方法、⑤樹脂に分散させた可溶性成分を溶出させる方法、⑥樹脂に中空球を分散させる方法などがある<sup>1-25)</sup>。上述した発泡スチロールは②に分類され、発泡剤を含浸させたポリエチレンのペレットを加熱して膨張させたビーズを金型内に投入し、蒸気で加熱してビーズ間を融着させることで成形を行う。

一方、樹脂に連続気孔を導入する方法としては、⑤のスペーサー法が一般的に用いられており、スペーサーとなる可溶性成分には塩化ナトリウム、でんぷんなどの水溶性の材料が多く用いられている<sup>1-26)</sup>。樹脂のプレポリマーに水溶性粒子を予め混合し、プレポリマーが硬化した後に水洗して溶出除去することで、用いた水溶性粒子と同等のサイズの連続気孔が樹脂に与えられる (Fig. 1-9)。ここで作製時にプレポリマーに周囲を完全に囲まれていて孤立している水溶性粒子は、硬化後に水洗する際にも溶出除去できないため、樹脂内に残り残されてしまう。これを防ぐためには、材料に低粘度、低密度のプレポリマーと高密度の水溶性粒子を用いて、プレポリマー下部に水溶性粒子を完全に沈殿させることが効果的となる。これにより、プレポリマー内でほとんどの水溶性粒子が互いに隣接した状態となるため、溶出除去する際の取り残しを少なく抑えることができる。

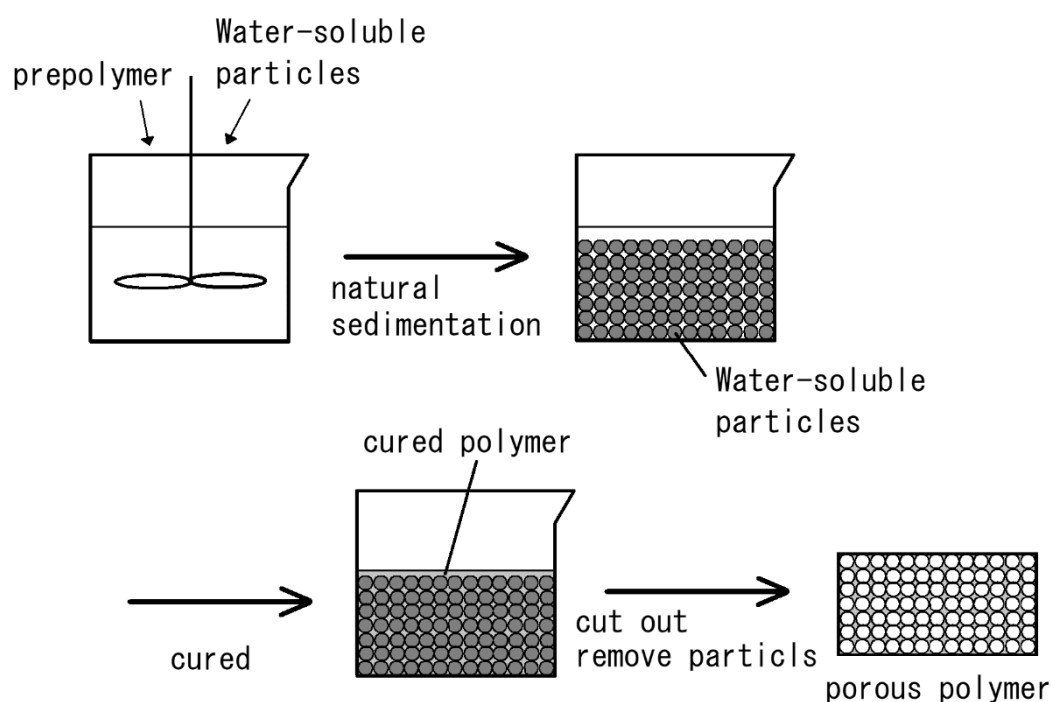


Fig. 1-9. Fabrication method of polymer including open pores.

#### 1.4.3 多孔質複合材からなるひずみセンサ材料の考案

上述したスペーサー法を、カーボンフィラーを添加した複合材のプレポリマーに用いることで、連続気孔を有した多孔質複合材を作製することができる。連続気孔の導入により、複合材の弾性率は1/10-1/100程度まで減少させることが期待できる<sup>1-27)</sup>。また、導入する気孔の大小や密度によって弾性率はある程度制御できると考えられ、測定物に合わせた材料設計が可能となる。例え

ば、人体における柔らかい部位の圧縮弾性率は5-20 kPa程度であるが<sup>1-28)</sup>、気孔なしの複合材において、材料となる樹脂やカーボンフィラーの最適化のみでこれと同等の弾性率を達成することは難しい。このような場合に、高い柔軟性を有する多孔質複合材をセンサ材料として用いることで、対象物を傷つけない人に優しいセンシングが可能になると考えられる。

また、多孔質複合材は圧縮変形の際に内部の気孔が少しずつ変形する。この際に気孔の壁面に存在する導電性フィラー同士の接触面積が少しずつ増加し、これが複合材全体の電気抵抗率の減少に寄与すると考えられる (Fig. 1-10)。この気孔の変形に伴う電気抵抗率の減少は、広いひずみ領域において少しずつ引き起こされると考えられるため、多孔質複合材においては気孔なしの複合材よりも、高いひずみ領域まで電気抵抗率が単調に減少する可能性がある。この特性を利用することで、多孔質複合材を用いた大変形領域でも利用可能なひずみセンサ材料の開発が期待できる。

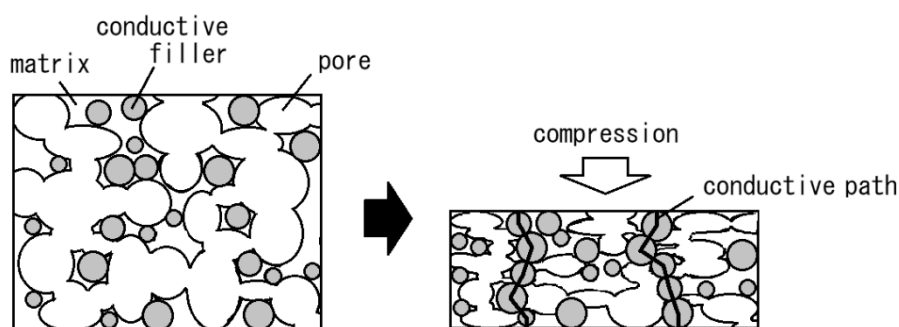


Fig. 1-10. Schematic representation of resistivity changes of a porous composite containing conductive fillers under compression.



## 1.5 傾斜機能材料

### 1.5.1 傾斜機能材料の概念と応用

自然界には傾斜構造が多数存在し、例えば竹や人骨などは進化の過程で自らの組成を傾斜化することにより、優れた特性を獲得している。近年ではこれに習って、内部の組成を傾斜化させた材料の開発が注目を集めている<sup>1-29)</sup>。これらは傾斜機能材料と呼ばれ、有名な例としてはスペースプレーンの機体で用いられるセラミックと金属からなる傾斜機能材料がある<sup>1-30)</sup>。この材料はFig. 1-11 に示すように、セラミックと金属の組成が特定の界面を持つことなく連続的に変化していく構造を有しており、これにより特定の部位に大きな熱応力を発生させることなく、耐熱と高強度を同時に達成している。

最近では、多孔質構造を有する傾斜機能材料についても研究が行われており、群馬大学の半谷等は、気孔径、密度が特定方向に向かい徐々に変化する多孔質アルミニウムの開発を行っている<sup>1-31)</sup>。この傾斜多孔質アルミ材料は、衝撃吸収特性や制振特性に優れた新しい機能性材料として期待されている。

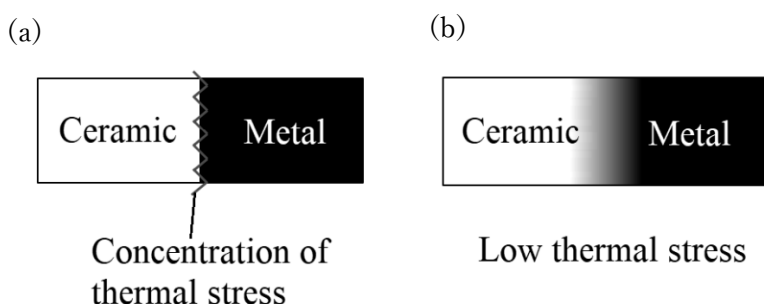


Fig. 1-11. Schematic representation of (a) joined material and (b) graded material under thermal environment.

### 1.5.2 スペーサー法による傾斜多孔質樹脂の作製方法

前に述べた多孔質樹脂を作製するためのスペーサー法を応用することで、気孔径、密度が特定方向に向かって変化する傾斜多孔質樹脂を作製することができる<sup>1-32)</sup>。一般的に、流体中での粒子の沈降速度は次のストークスの式に従うことが知られている。

$$V_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta} \quad (1-1)$$

ここで、 $V_s$ 、 $D_p$ 、 $\rho_p$ 、 $\rho_f$ 、 $g$ 、 $\eta$ はそれぞれ粒子の沈降速度、粒子の直径、粒子の密度、流体の密度、重力加速度、および流体の粘度である。この式から分かるように、流体内における粒子の沈降速度は粒子径の二乗に比例する。これを

利用し、粒子径が異なる大小二種類の水溶性粒子を、溶媒により十分に粘度を低下させたプレポリマーに同時に添加し攪拌することで、プレポリマー下部にこれらの水溶性粒子が規則的に傾斜して分布した沈殿層が形成される。これを硬化させた後に、水溶性粒子を溶出除去することで、気孔サイズや気孔率が特定方向に傾斜して分布した多孔質樹脂が作製できる (Fig. 1-12)。

多孔質樹脂の圧縮特性は気孔サイズや気孔率に依存するため、傾斜多孔質樹脂は気孔傾斜の方向に沿って圧縮弾性率が変化する材料となる。そのため、これが圧縮された場合には、圧縮率の増加に伴い変形領域が遷移し、通常の均一材料とは異なる特性が表れると考えられる。セラミックや金属を基材とした傾斜機能材料と比較し、樹脂を基材とした傾斜機能材料に関する研究は先行例が少なく<sup>1-29)</sup>、この傾斜多孔質樹脂がどのような力学的特性を有するかは興味を持たれる。

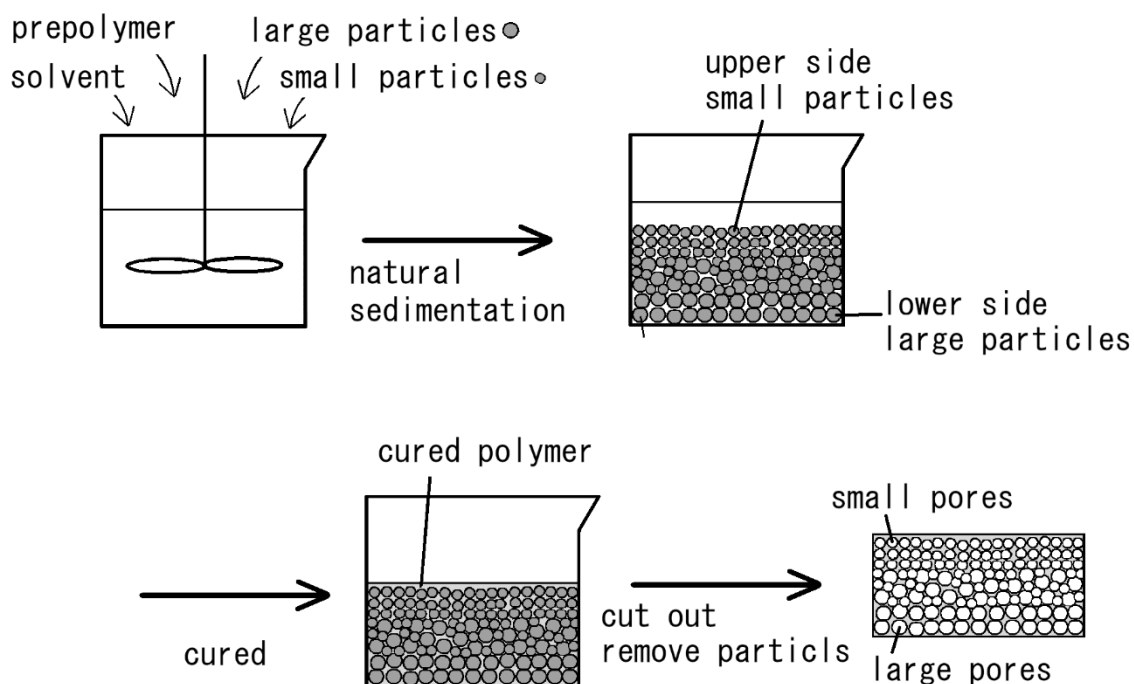


Fig. 1-12. Fabrication method of graded porous polymer.

### 1.5.3 傾斜多孔質複合材からなるひずみセンサ材料の考案

前項で述べたスペーサー法を応用した手法を、カーボンフィラーを添加したプレポリマーに適用することで、傾斜多孔質複合材を作製することができる。傾斜多孔質複合材は弾性率が気孔傾斜の方向に沿って変化する材料となり、圧縮変形の際には、気孔率が大きい大径気孔部分から、気孔率が小さい小径気孔部分まで、主に変形する領域が少しずつシフトしていくのではないかと推測さ

れる。これにより導電パスが少しずつ増加し、電気抵抗率が低い領域が少しずつ拡大していくと考えられる (Fig. 1-13)。この特性を利用することで傾斜多孔質複合材は、均一な気孔を有する多孔質複合材よりも広いひずみ領域において、高い感度を有するセンサ材料として利用できる可能性がある。

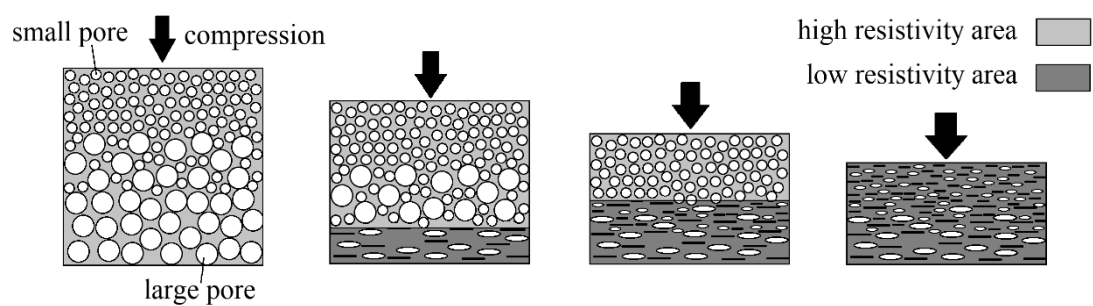


Fig. 1-13. Schematic of resistivity changes in a graded porous composite under compression.

## 1.6 本論文の目的と構成

本論文では、フィラー/マトリックスの最適化、気孔の導入、気孔分布の傾斜化により、複合材センサ材料の高機能化を行うことを目的とする。既存の多孔質複合材からなるセンサ材料は1.2節で述べたように、感度、柔軟性、測定可能なひずみ領域、ヒステリシス特性等に課題を有しており、これが用途拡大への足枷となっている。これらの課題を同時に高いレベルで解決した複合材センサ材料を作製することができれば、ホビー用途だけではなく、今後需要が増加する生活支援・医療介護ロボットに用られる、柔軟性を有した人に優しいひずみセンサ材料などとして、広く活用できると考えられる。

複合材に用いるフィラーとして、変形時に自身の電気抵抗が変化するCMCを用いることで、複合材変形時の電気抵抗率変化に新しいメカニズムを導入し、ひずみセンシングの感度上昇などが期待できる。また複合材の多孔質化は、柔軟性や測定可能なひずみ領域の増加に加え、センシングのヒステリシス特性にまで影響を与えると考えられる。さらに導入する気孔径、密度の傾斜化は、複合材が圧縮される際のひずみ分布を変化させるため、これを適切に制御できれば、高ひずみ領域でのセンシング感度の向上が期待できる。

本論文は5章で構成されており、それぞれの章で取り上げる内容は以下の通りである。

第1章は序論であり、複合材ひずみセンサ材料の現在の用途と課題、およびこれを高機能化するためにどのような改良手段があるかを述べ、本論文で取り扱う研究の目的および位置づけを明確にしている。

第2章では、フィラーとしてCMCを用いて、異なる弾性率の樹脂をマトリックスとして用いた場合の複合化による機械的特性の変化、複合材内部のCMCの挙動について調べ、その後、CMCを添加した複合材をひずみセンサ材料として用いた場合にはどのような特性が表れるかについて述べる。

第3章では、粒子状のフィラー(KB)を添加した複合材を多孔質化し、これをひずみセンサ材料として用いた場合には、気孔なしの複合材と比較し、どのような長所が表れるのかについて述べる。その後、CMCを添加した多孔質複合材についても作製し、これをひずみセンサ材料として用いた場合の特性についても評価する。

第4章では、気孔径が傾斜して分布した傾斜多孔質樹脂を作製し、機械的特性、および圧縮変形時のひずみ分布について解析する。その後、KBを添加した傾斜多孔質複合材を作製し、これをひずみセンサ材料として用いた場合の特性について述べる。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果についてまとめている。

## 参考文献

- 1-1) 令和3年版高齢社会白書, 内閣府, 1-6.
- 1-2) Z. Mundher, J. Zhong, A Real-Time Fall Detection System in Elderly Care Using Mobile Robot and Kinect Sensor, *Int. J. Mater. Mech. Manuf.* 2 (2014) 133-138.
- 1-3) ロボット技術の介護利用における重点分野  
<https://www.mhlw.go.jp/file/04-Houdouhappyou-12304250-Roukenkyoku-Koureishashienka/0000180157.pdf>.
- 1-4) 生活支援ロボット実用化プロジェクト  
<https://www.nedo.go.jp/content/100388880.pdf>.
- 1-5) 理研-東海ゴム人間共存ロボット連携センター  
<http://rtc.nagoya.riken.jp/sensor/index.html>.
- 1-6) 齋藤 直樹, 佐藤 俊之, 梶川 伸哉, 岡野 秀晴, 柔軟接触部を有する4軸接触力計測センサの開発, *IEEE Trans SM* 125 (2004) No.1.
- 1-7) ひずみゲージの基礎知識 [https://tml.jp/knowledge/strain\\_gauge/basic.html](https://tml.jp/knowledge/strain_gauge/basic.html).
- 1-8) 中本 裕之, 柔軟膜ひずみセンサの特性とその応用, *システム/制御/情報*, 62 (2018) 2-7.
- 1-9) M. Lee, H. Nicholls, Tactile sensing for mechatronics - a state of the art survey. *Mechatronics* 9 (1999) 1-31.
- 1-10) K. Arshak, D. Morris, A. Arshak, O. Korostynska, E. Moore, PVB, PVAc and PS pressure sensors with interdigitated electrodes. *Sens Actuators A* 132 (2006) 199-206.
- 1-11) M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, V. Teteris, Polyisoprene-multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain. *Mater Sci Eng C* 27 (2007) 1125-1128.
- 1-12) M. Hussain, Y. Choa, K. Niihara, Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites. *Composites A* 32 (2001) 1689-1696.
- 1-13) 感圧導電性ゴムセンサ「イナストマー」 [http://www.inaba-rubber.co.jp/products/inastomer\\_](http://www.inaba-rubber.co.jp/products/inastomer_)
- 1-14) 高久 明, 多田 尚, 複合材料をつくる, 高分子学会.
- 1-15) 久 英之, 導電性カーボンブラックの現状, *日本印刷学会誌* 44 (2007) 133-143.
- 1-16) 山中淳彦, 天岡和昭, 炭素繊維強化プラスチック—自動車構造材料への応用を視野にいれた熱可塑炭素繊維強化複合材料の研究開発—, *成形加工* 30 (2018) 406-410.

- 1-17) 吉村圭二郎、中野万敬、三宅卓志、加工技術 45 (2010) 35-40.
- 1-18) 伊保内 賢, 大井 秀三郎, 広田 愷, プラスチック活用ノート—材料選択のための基礎資料集, 工業調査会.
- 1-19) M. Terada, A. Yamanaka, Y. Kimoto, D. Shimamoto, Y. Hotta, T. Ishikawa, *Advanced Composite Materials*, 27 (2018), 605-14.
- 1-20) シリコーンゴムの特性, 信越化学工業(株)カタログ.
- 1-21) L. Wang, T. Ding, P. Wang. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composites. *Sens Actuators A* 135 (2007) 587-592.
- 1-22) 吉田隆, 最新プラスチック成形技術, エヌ・ティー・エス (2011) 71-79.
- 1-23) 大阪産業技術研究所編集, プラスチック読本, (2002) 334-344.
- 1-24) 連続気泡を有する多孔質ゴム印材とその製造方法, 特開 2009-220314.
- 1-25) 発泡体について  
<https://www.kgk-tape.co.jp/page/index10.html>
- 1-26) シリコーンゲル多孔質導電体並びにその製造方法, 特開平 5-325647.
- 1-27) 西川 直宏, 中嶋 篤久, 本多 沢雄, 淡路 英夫, 多孔質アルミナの力学特性に及ぼす気孔率および気孔形態の影響, 材料 50 (2001) 625-629.
- 1-28) 渡辺 篤志, 小林 博子, 奥田 知規, 川澄 岩雄, 嶋津 秀昭, 体表組織弾性特性の非接触計測の原理的検討とシステム開発, 生体医工学 43 (2005) 109-116.
- 1-29) 上村誠一、渡辺義見, 図解傾斜機能材料の基礎と応用、コロナ社 (2014).
- 1-30) 篠原嘉一, 傾斜機能材料の開発動向, 精密工学会誌 (2017) 391-395.
- 1-31) Y. Hangai, T. Morita, S. Koyama, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, Functionally Graded Aluminum Foam Fabricated by Friction Powder Sintering Process with Traversing Tool, *J. Mater. Eng. Perform.* (2016), 3691-3696.
- 1-32) 傾斜多孔質樹脂成形体の製造方法、及びそれに用いる樹脂組成物、特許 6802956 号(特開 2018-039862).

## 第2章 カーボンマイクロコイル/樹脂複合材

### 2.1 緒言

1990年に岐阜大学の元島らはニッケル触媒を用いてアセチレンを高温熱分解することで、マイクロオーダーの2重らせん構造を有するコイル状炭素繊維であるCMCが、高い再現率で得られることを発見した<sup>2-1)</sup>。その後、このCMCは様々な研究者によりその合成法、モルフォロジー、機械的・電気的特性、および応用方法などが研究された<sup>2-2)</sup>。長崎大学の岩永らはCMCに引張負荷を加えた際の荷重と伸びがほぼ比例関係にあることを示し(Fig. 2-1 (a))、CMCがマイクロオーダーでありながら一般的なコイルばねと同様の機械的特性を有すること明らかにした<sup>2-3)</sup>。また、九州工業大学の金藤らはCMCの引張変形時の電気抵抗を計測し、Fig. 2-1 (b)に示すようにCMCは伸びの増加に伴い、自らの電気抵抗が増加するユニークな特性を有することを明らかにした<sup>2-4)</sup>。マイクロメートルオーダーでこのような機械的・電気的特性を有するフィラーは今までに例がなく、このCMCを添加した複合材がどのような機械的・電気的特性を有するかは興味を持たれる。

本章では最初にCMCの添加が複合材の機械的特性に与える影響を調べるため、CMCおよびこれと似たサイズの繊維状フィラーであるCFを用意し、弾性率の異なる2種類の樹脂とそれぞれ複合化して評価を行い、CMCとCFの添加効果の比較を行った。次にCMCを添加した複合材の引張・圧縮変形時の電気抵抗率変化を調べ、他のフィラーを添加した複合材と比較することで、CMC複合材のひずみセンサ材料としての特性を評価した。

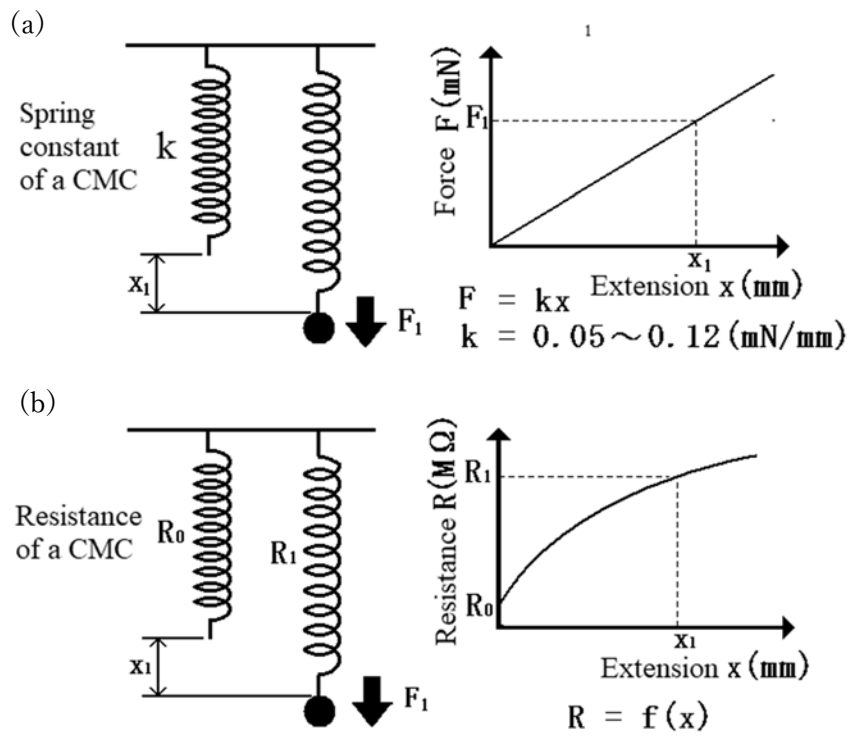


Fig. 2-1. (a) Mechanical and (b) electrical properties of CMCs.



## 2.2 カーボンマイクロコイルの添加が複合材の機械的特性に与える影響

### 2.2.1 実験方法

マトリックスには、ジャパンエポキシレジン(株)のエポキシ樹脂プレポリマーの主剤、希釈材、硬化剤の種類および配合比を調整することで、弾性率が大きく異なる2種類の樹脂A、Bを用意した。エピコート828(ビスフェノールA)、YED205(ジエチレングリコールのジグリシジルエーテル)、エポメートB002(複素乾式ジアミン)を12:8:11で混合することで樹脂Aを得た。また、エピコート1001(ビスフェノールA)、YED216(1,6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル)、エポメートSA1(脂肪族ジアミン)、エポメートAE200(複素環式ジアミン)を100:67:60:26で混合することで樹脂Bを得た。樹脂Bでは硬化剤にベンゼン環を含まないジアミンを使用しており、これにより樹脂の弾性率を減少させている。一方、フィラーとなるCMCは、アセチレンをカーボン源とした700-800°Cの環境下での化学蒸着法により、繊維径0.1-1 μm、コイル径1-10 μm、コイル長数百μmのサンプルを作製した。このCMCを高速粉砕機で裁断し、ふるい分けすることで平均コイル長40 μmのCMC1、56 μmのCMC2、78 μmのCMC3を得た(Fig. 2-2 (a))。比較用のフィラーにはこれらのCMCのコイル径、コイル長に近いサイズとなる平均繊維径7 μm、繊維長46 μmのCF(三菱レイヨン、ミルドファイバー)を用いた(Fig. 2-2 (b))。これらのプレポリマーとフィラーを混合した後に真空脱泡を行い、Fig. 2-3に示すダンベル型試験片の型に流入して試験片を成型した。

圧縮引張試験機(Instron、4505)を用いて10 mm/minの速度でこれらの試験片の引張試験を行った。ここでひずみはビデオカメラで撮影した試験画像を解析して測定した。一方、ヤング率に関しては、ビデオカメラでは初期の微細なひずみを正確に計測することが難しかったため、クロスヘッド移動量と荷重の値から測定した。引張試験後のサンプルの破断面を、SEM(キーエンス、VE-8800)を用いて観察した。さらに、樹脂中のCMCの分散状態を評価するため、サンプルをマイクロトーム(エルマ販売、ESM-150S)で30 μmの厚さに加工し、光学顕微鏡(Nikon、OPTIPHOT)で撮影した。得られた画像を画像処理ソフト(LINX、HALCON)で平滑化、2値化した後に、解析ソフト(Scion、Scion Image beta 4.02)で処理することで、複合材の内部におけるフィラーの比率、分散状態を評価した。

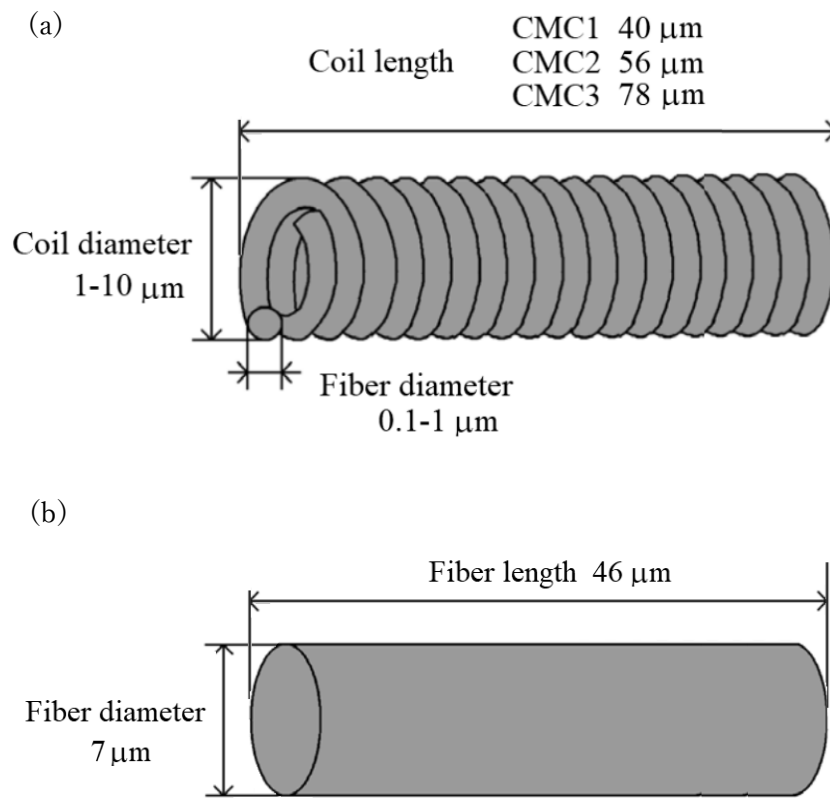


Fig. 2-2. Conformations of a prepared (a) CMC and (b) CF.

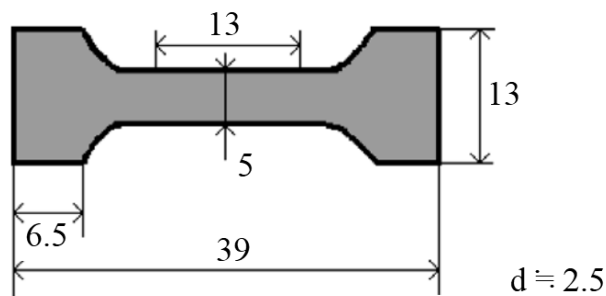


Fig. 2-3. Shape and dimensions of test piece.

### 2.2.2 機械的特性

CMC、CF を添加した複合材、および樹脂単体のヤング率、引張強さを Table 2-1 に、引張応力-ひずみ曲線を Fig. 2-4 に示す。樹脂 A、B 単体のヤング率はそれぞれ 660 MPa と 0.54 MPa となっており、狙い通りに弾性率に大きな差がある樹脂が作製できていることがわかる。

樹脂 A をマトリックスとした場合には、CMC1 を 2vol% 添加した複合材のヤング率は樹脂 A 単体と大きな差がなく、あまり影響を与えていないことがわかる (Table 2-1、Fig. 2-4 (a))。CF を 2vol% 複合化した複合材ではヤング率は樹脂 A 単体と比較し 30% 程度増加しており、こちらは一定の影響が表れているといえる。一方、引張強さに関しては CMC、CF は両者とも複合化による影響がほとんど表れていない。

ヤング率の低い樹脂 B をマトリックスとした場合には、CMC1 を 2vol% 添加した複合材のヤング率、引張強さは、それぞれ樹脂 B 単体よりも 40%、130% 増加している (Table 2-1、Fig. 2-4 (b))。これと同量の CF で複合化した場合のヤング率、引張強さの増加量はそれぞれ 10%、50% であり、樹脂 B では CMC 複合化による影響は CF よりも大きく表れていることがわかる。

CMC のコイル長の影響に注目した場合、CMC1、CMC2、CMC3 をそれぞれ 2vol% 添加した複合材におけるヤング率の増加量は  $CMC2 > CMC3 > CMC1$ 、引張強さの増加量は  $CMC2 > CMC1 > CMC3$  の順番になっている (Table 2-1、Fig. 2-4 (c))。これは一般に言われる、繊維状のフィラーではアスペクト比が大きくなるほど複合材の機械的特性に与える影響が大きくなる傾向<sup>2-5)</sup>に一致しない。これには後述する複合材中の CMC の分散状態が影響していると考えられる。

Fig. 2-5 に CMC1、CF の添加量を増加させた際の、樹脂 B との複合材の機械的特性を示す。CMC1 を添加した複合材では添加量の増加に伴い、ヤング率と引張強さが大きく増加していることがわかる。CMC1 を 6vol% 添加した複合材においては樹脂 B 単体と比較し、ヤング率が 220%、引張強さが 470% 増加している。これらの増加量は同量の CF を添加した複合材のそれ (90%、210%) と比較しかなり大きい。

Table 2-1 Results of tensile tests

Sample (volume fraction)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)
Resin-A	$6.6 \times 10^2$	49
Resin-A + CF (2 vol%)	$8.5 \times 10^2$	49
Resin-A + CMC1 (2 vol%)	$6.8 \times 10^2$	49
Resin-B	0.54	0.17
Resin-B + CF (2 vol%)	0.61	0.25
Resin-B + CF (4 vol%)	0.93	0.38
Resin-B + CF (6 vol%)	1.01	0.52
Resin-B + CMC1 (2 vol%)	0.74	0.39
Resin-B + CMC1 (4 vol%)	1.20	0.70
Resin-B + CMC1 (6 vol%)	1.74	0.97
Resin-B + CMC2 (2 vol%)	1.00	0.42
Resin-B + CMC3 (2 vol%)	0.95	0.38

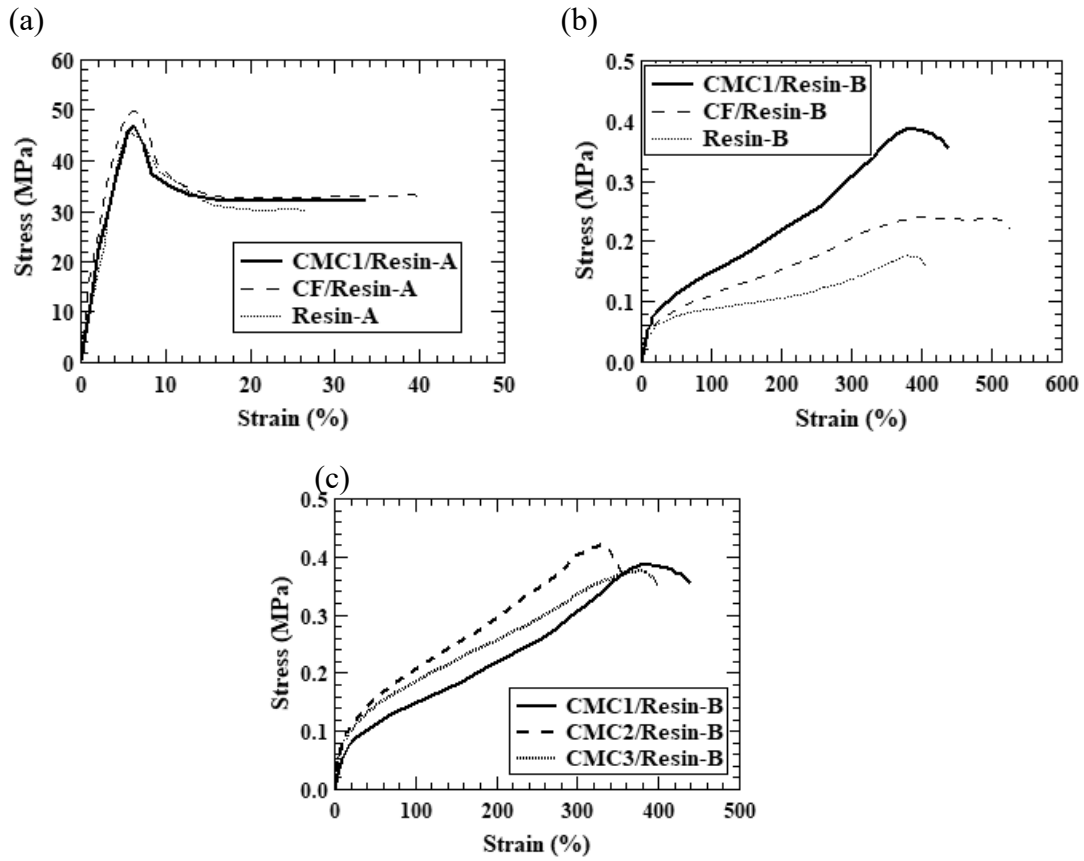


Fig. 2-4. Stress-strain curves: (a) CMC1, CF (2 vol%)/Resin-A, Resin-A, (b) CMC1, CF (2 vol%)/Resin-B, Resin-B, (c) CMC1, CMC2, CMC3 (2 vol%) /Resin-B.

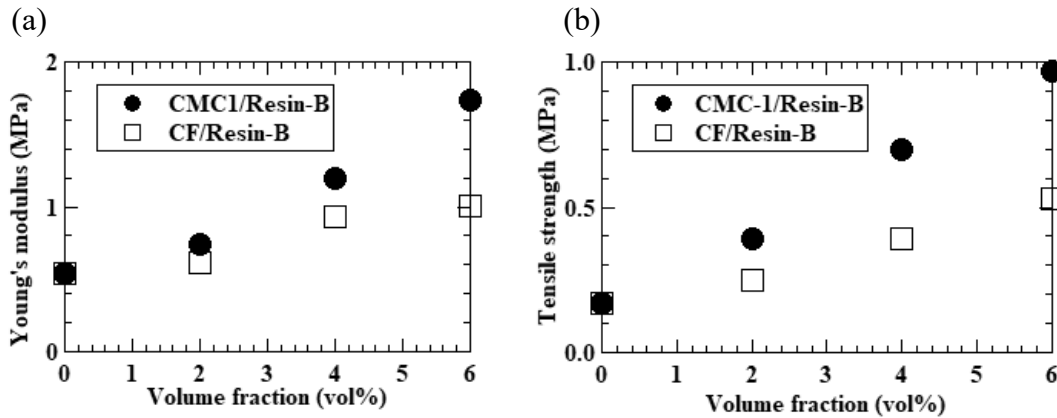


Fig. 2-5. Effects of volume fraction of CMC1 and CF in Resin-B on mechanical properties of composites. (a) Young's modulus vs volume fraction and (b) tensile strength vs volume fraction.

### 2.2.3 内部および破断面観察

Fig. 2-6 に、CMC1-3、CF をそれぞれ 2vol% 添加した複合材を厚さ 30  $\mu\text{m}$  に加工したサンプルの光学顕微鏡写真を示す。また、画像処理等により算出した添加材の占有面積とその標準偏差を Table 2-2 に示す。Fig. 2-6 の写真を比較すると、樹脂中における CF の比率は CMC1-3 よりも小さいことがわかる。Table 2-2 の数値を比較した場合でも、CF の占有面積は CMC1-3 と比較し 12-19% 低い値になっている。一方、樹脂中における分散状態に関しては、CF は樹脂中にほぼ均等に分散しているのに対し、CMC はアスペクト比が増加するのに伴い、分散状態が悪くなっていることがわかる (Fig. 2-6)。Table 2-2 においても CMC3 の標準偏差は CMC1 よりも 5% 大きな値になっており、CMC はアスペクト比が大きくなるにつれて、樹脂中における分散状態が悪くなるといえる。こうした樹脂中の CMC3 の分散状態の悪さが原因となり、CMC3 はアスペクト比が他よりも大きい、複合化によるヤング率や引張強さの増加量が小さくなったのではないかと考えられる (Table 2-1, Fig. 2-4 (c))。

Fig. 2-7 に CMC1、CF をそれぞれ 2vol% 添加した樹脂 B 複合材の引張試験後の破断面写真を示す。CMC 複合材においては引張試験時において樹脂と共に破断したと思われる CMC の破断面が多数存在している (Fig. 2-7 (a))。これらを観察してみると、ほとんどの CMC において内部まで樹脂が充填されていることがわかる。一方、CF 複合材においては、樹脂が破断した際に樹脂から抜けたと考えられる CF を確認することができる (Fig. 2-7 (b))。

複合材が変形する際に内部の CMC や CF がどのような挙動を示すのかを観察するため、厚さ 30  $\mu\text{m}$  程度に加工した CMC1 (2vol%) / 樹脂 B 複合材、CF (2vol%) / 樹脂 B 複合材に引張荷重を加え 3 倍に伸長させた際の、光学顕微鏡による観察結果を Fig. 2-8 に示す。CF 複合材においては樹脂と CF の界面に剥離が生じているのに対し、CMC 複合材においては界面が剥離せず樹脂と CMC がともに伸長している様子がわかる。

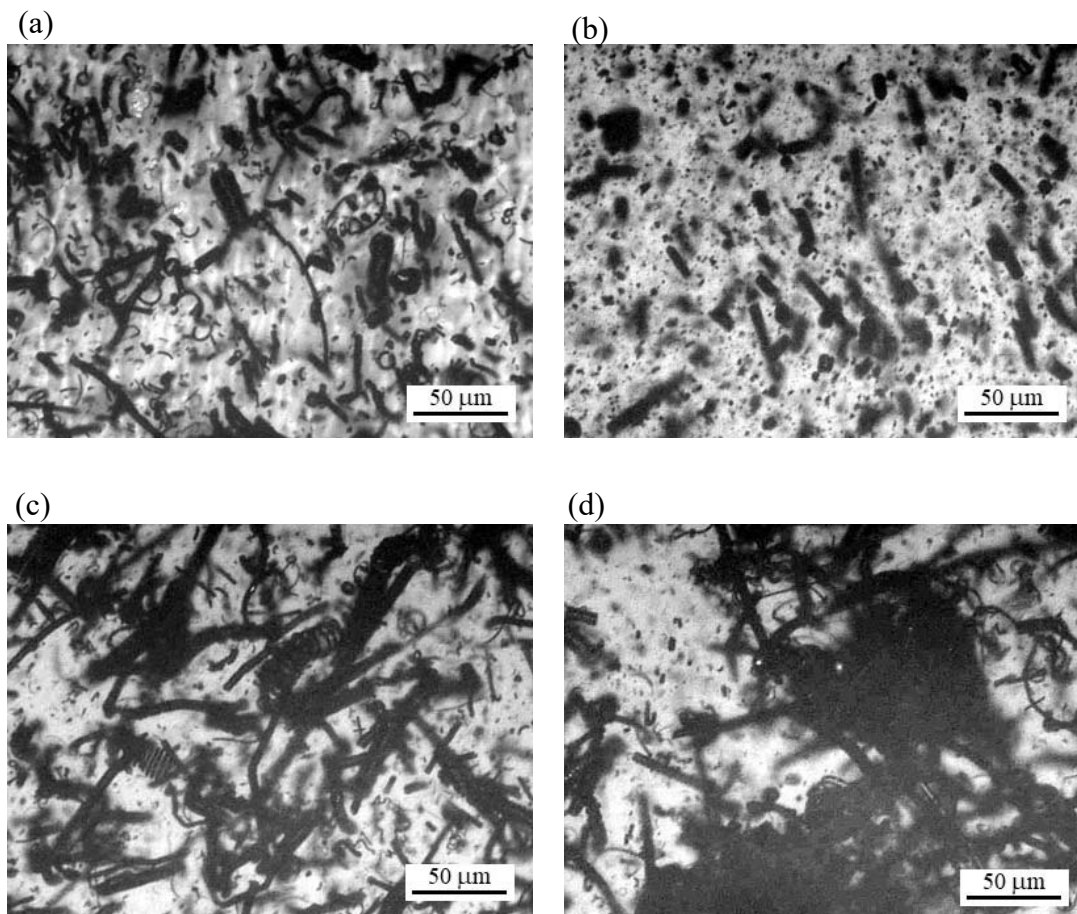


Fig. 2-6. Optical microscopic images of composites. (a) CMC1 (2vol%)/Resin-B, (b) CF (2vol%)/Resin-B, (c) CMC2 (2vol%)/Resin-B, and (d) CMC3 (2vol%)/Resin-B.

Table 2-2 Area percentage occupied by containing materials in Resin-B and the standard deviation

	Area percentage (%)	Standard deviation (%)
Resin-B + CMC1 (2 vol%)	43	9
Resin-B + CF (2 vol%)	31	9
Resin-B + CMC2 (2 vol%)	48	10
Resin-B + CMC3 (2 vol%)	50	14

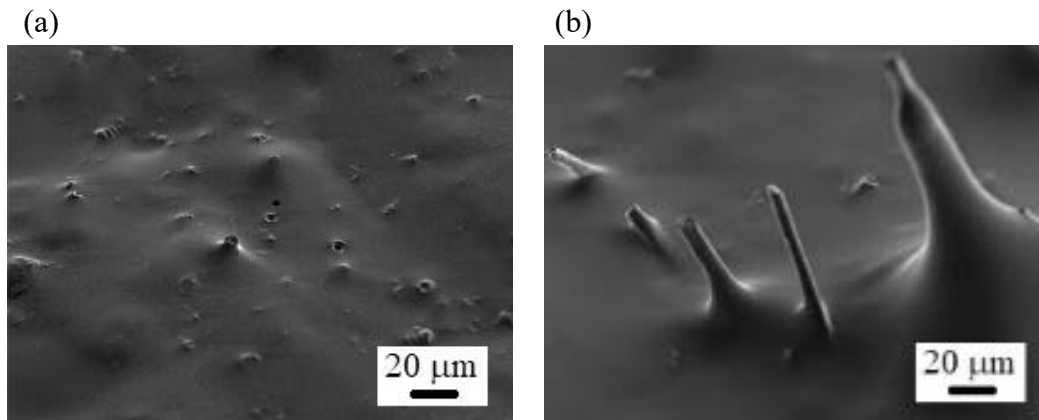


Fig. 2-7. Fractured cross sections of composites. (a) CMC-1 (2 vol%)/Resin-B and (b) CF (2 vol%)/Resin-B.

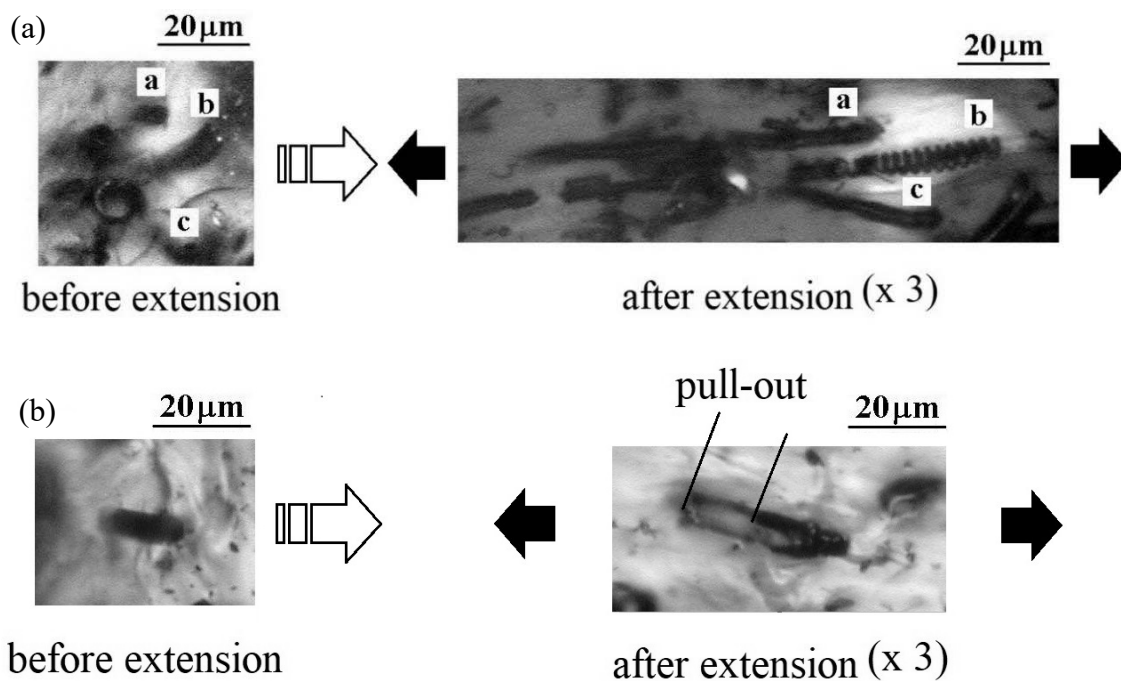


Fig. 2-8. Optical microscope images of composites before and after extension. (a) CMC-1 (2 vol%)/Resin-B and (b) CF (2 vol%)/Resin-B.

#### 2.2.4 考察

CMCは特徴的な2重らせん構造のコイル形状を有しており、一般的なコイルばねと同様に、荷重を加えるとピッチを広げて伸長する。これを樹脂に複合化した場合には、周囲の樹脂が引張変形するのに合わせて、CMCは自身もコイルばねのように伸長する (Fig. 2-8 (a)). そのため、CMC複合材の機械的特性に



は、CMC を構成する繊維のヤング率ではなく、CMC のバネ乗数が強く影響を与えると考えられる。岩永らが測定した CMC のバネ乗数<sup>2-3)</sup>をもとにして計算すると、CMC は樹脂内部においてヤング率が数 10 MPa の材料と同程度の力で周囲のマトリックスに作用すると考えることができる。このため、これよりヤング率が低い樹脂 B(0.54 MPa)をマトリックスとして複合化した場合には、CMC の複合化が機械的特性に影響を与えたが、ヤング率が高い樹脂 A(660 MPa)をマトリックスとした場合には、複合化による影響がほとんど表れなかったものと考えられる(Table 2-1, Fig. 2-4 (a), (b))。

一方、Fig. 2-4 (b)に見られるように、樹脂 B に対する CMC 複合化の影響は、CF を複合化した場合よりも大きい。複合材における強化法則として知られる Halpin-Tsai の式<sup>2-6, 2-7)</sup>によると、フィラーを添加した複合材のヤング率  $E$ 、引張強度  $S$  は下記の式により計算することができる。

$$E = \frac{1+c\eta_1V_f}{1-\eta_1V_f} E_m, \quad \eta_1 = \frac{(\alpha E_f/E_m)-1}{(\alpha E_f/E_m)+c} \quad (2-1)$$

$$S = \frac{1+c\eta_2V_f}{1-\eta_2V_f} S_m, \quad \eta_2 = \frac{(\alpha S_f/S_m)-1}{(\alpha S_f/S_m)+c} \quad (2-2)$$

ここで  $c = 2(\lambda/d)$  は添加材のアスペクト比  $\lambda/d$  ( $\lambda$ : フィラー長、 $d$ : フィラー外径)に関連しており、 $V_f$  はフィラーの添加率、 $E_m$ 、 $E_f$ 、 $S_m$ 、 $S_f$  はマトリックスおよびフィラーのヤング率、引張強さである。また、 $\alpha$  はフィラーの方向性に依存する指数であり、ここではマトリックス中にランダム配向していると仮定し  $\alpha=1/6$  とする。文献値等を基に CMC のヤング率、引張強さをどちらも 20 MPa とし、CF のヤング率、引張強さをそれぞれ 235 Gpa、4400 MPa として、(2-1)、(2-2)式により樹脂 B を基材とした複合材のヤング率、引張強さを計算した結果を Table 2-3 に示す。これらの計算値は、CF 複合材に関してはある程度実測値に近い値になるものの、CMC 複合材に関しては、実測値が計算値よりもヤング率で 30-160%、引張強さで 80-270%高い値になっており、ほとんど一致しない。この原因としては次に述べる CMC の複雑な形状が関係していると考えられる。

CMC におけるコイル径と繊維径の代表的な比率は 50:7 であると報告されている<sup>2-8)</sup>。これを基に 1 巻分の CMC を単純化して表したモデルと、これに対応する直径、厚みの CF のモデルを Fig. 2-9 に示す。このモデルの形状から CMC の体積を計算すると、CMC の体積は CF の約 1/3 程度になる。これは、同じ添加量で CMC 複合材、CF 複合材を作製する場合には、複合材中に存在する CMC の数は CF の約 3 倍になるということの意味している。これにより、CMC の添加は同量の CF

の添加よりも複合材の機械的特性に大きな影響を与えたと考えられる。Fig. 2-6の写真やTable 2-2に示した占有面積からも、複合材中に存在するCMCの数がCFより多くなることは確認できる。

また、コイル形状のCMCはCFと比較すると表面積が大きい。これにより樹脂とマトリックスの界面の接着はより強くなると考えられ、これもまたCMCの添加が複合材の機械的特性に与える影響が大きかった一因となったと考えられる。Fig. 2-7, 2-8からも、CMCはマトリックスとの界面接着が強いため、複合材が引張変形した際には同時に伸長しマトリックスと共に破断するのに対し、CFは界面強度が不足して滑りが生じ、マトリックスから抜けている様子が確認できる。

Table 2-3 Calculated Young's modulus and tensile strength of composites based on Halpin-Tsai equation

Sample (volume fraction)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)
Resin-B + CF (2 vol%)	0.70	0.22
Resin-B + CF (4 vol%)	0.86	0.27
Resin-B + CF (6 vol%)	1.03	0.32
Resin-B + CMC1 (2 vol%)	0.58	0.20
Resin-B + CMC1 (4 vol%)	0.62	0.23
Resin-B + CMC1 (6 vol%)	0.67	0.26
Resin-B + CMC2 (2 vol%)	0.58	0.20
Resin-B + CMC3 (2 vol%)	0.59	0.21

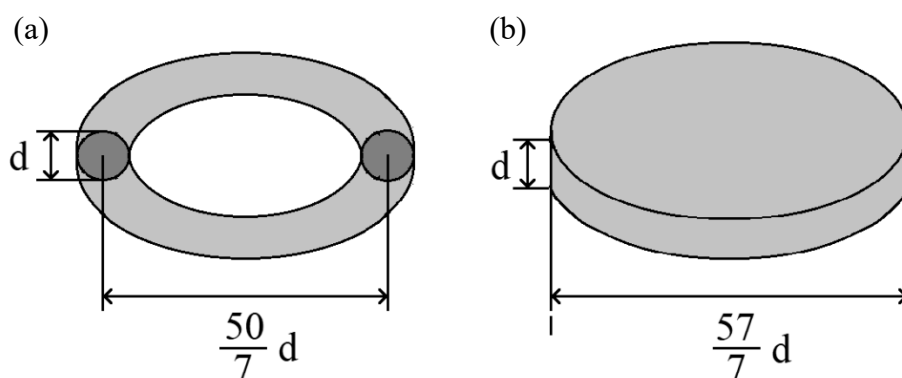


Fig. 2-9. Simplified model of one turn of (a) CMC and (b) CF.

## 2.3 カーボンマイクロコイル/樹脂複合材のひずみセンシング特性

### 2.3.1 実験方法

CMC 複合材を柔軟なひずみセンサ材料として利用するためには、CMC 添加による弾性率の増加も想定して、弾性率が低い樹脂をマトリックスに選定する必要がある。また、複合材が変形する際に内部の CMC も変形し電気抵抗が変化することが特徴になるため、マトリックスには大変形が可能な材料を用いることが望ましい。このような柔軟性を有し、かつ感圧材料に適するクリープ特性が小さい材料として、マトリックスにはシリコーン樹脂(信越シリコーン、KE-1842)を用いた。フィラーとなる CMC は、前節と同様にアセチレンを用いた化学蒸着法により合成し、これを高速粉砕機で裁断し、ふるいを用いて分級して作製した、平均繊維径  $0.7\ \mu\text{m}$ 、コイル径  $5\ \mu\text{m}$ 、コイル長  $60\ \mu\text{m}$  のサンプルを用いた。比較用の他のフィラーには、複合材の電気抵抗率に与える影響などを考慮し、CMC の繊維径に近いオーダーとなる平均繊維径  $0.15\ \mu\text{m}$ 、繊維長  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$  の VGCF(昭和電工、VGCF)、および一般の感圧導電ゴムなどにも用いられる粒子径  $44\ \mu\text{m}$  以下の CB(シグマアルドリッチ、5-1530-5)を用いた。これらの CMC、VGCF、CB の電気抵抗率はそれぞれ約  $10^{-2}$ 、 $10^{-4}$ 、 $1\ \Omega\text{cm}$  であり<sup>2-4, 2-9)</sup>、密度は  $1.9$ 、 $2.0$ 、 $1.8\ \text{g/cm}^3$  である<sup>2-10)</sup>。

カーボンフィラーを均一に分散させるため、超音波洗浄機(BRANSON、1510)を用いた。この槽内でプレポリマーとカーボンフィラーを5分間攪拌し、真空脱泡した後に、予め両端に銅板を挿入した  $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$  の立方体の型に流入した。これを  $120^\circ\text{C}$  で20時間加熱し硬化させ、型から抜き出すことで両端に電極となる銅板が接着した複合材が得られた。この銅板にはんだで銅線を取り付け、その後、荷重を加える際のつかみ部分となる絶縁体のエポキシ樹脂を銅板の外側に作製することで、Fig. 2-10 (a)に示す電気抵抗率評価用の Type I 試験片を得た。また、これと同様の手順を用いて、電極となる銅板が同一平面に並ぶ形状となる Fig. 2-10 (b)に示す Type II 試験片を作製した。さらに機械的特性を評価するため、Fig. 2-3 と同形状のダンベル型試験片を作製した。

Type I、Type II 試験片の電気抵抗率の測定にはマルチメータ(ADVANTEST、R6552)を用いた。圧縮引張試験機(Instron、4505)を用いて速度  $10\ \text{mm/min}$  で圧縮、引張荷重を加え、クロスヘッド移動量から圧縮率、伸び率を計算し、それらの増加に伴う電気抵抗率の変化を測定した。機械的特性の評価はダンベル型試験片を用いて速度  $10\ \text{mm/min}$  の引張試験を行い、荷重とクロスヘッド移動量からヤング率、引張強さ、破断伸びを測定した。さらに引張試験後の破断面を SEM (Topcon、ABT-150F)で観察した。

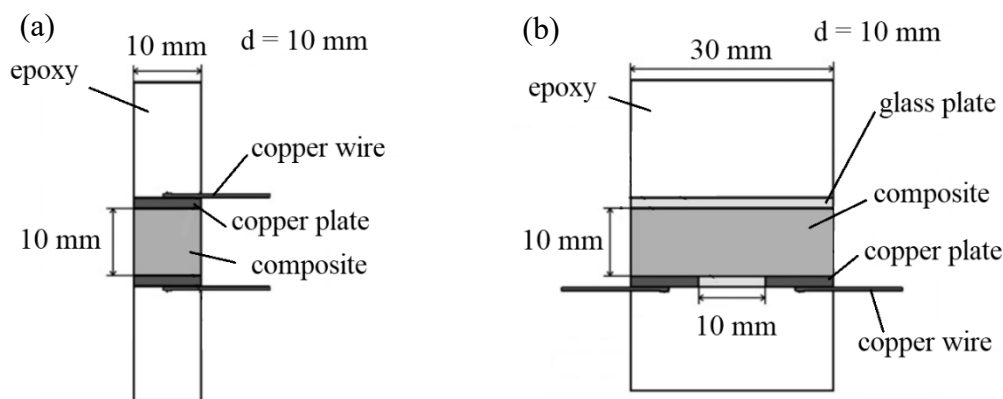


Fig. 2-10. Shape and dimensions of (a) Type I and (b) Type II test pieces for electrical resistivity measurement.

### 2.3.2 電気的特性

Fig. 2-11 に Type I 試験片を用いた場合の CMC、VGCF、CB の添加率と複合材の無負荷時の電気抵抗率の関係を示す。CMC、VGCF をフィラーとした場合には、添加率と複合材の電気抵抗率の関係が似ていることがわかる。2-10vol% の間でこれらの複合材の電気抵抗率は大きく変化しており、2vol% の添加では CMC、VGCF 複合材の電気抵抗率は 10 M $\Omega$ cm 程度だが、6vol% の添加では 0.01 M $\Omega$ cm 程度になっている。一方、CB をフィラーとする場合には、6vol% の添加でも複合材の電気抵抗率はマルチメータの測定上限 (300 M $\Omega$ ) 以上の値であり、15vol%、25vol% の添加により、複合材の電気抵抗率が 10 M $\Omega$ cm、0.01 M $\Omega$ cm に近い値となった。これは繊維状の CMC、VGCF をフィラーとして用いる場合には粒子状の CB よりも複合材の電気抵抗率を減少させる効果が大きくなることを示している。ひずみセンサ材料としての特性を評価する以後の試験においては、電気抵抗率の値がほぼ同程度となる CMC 2、4、6vol%、VGCF 2、4、6vol%、CB 15、20、25vol% の添加率の複合材で比較を行った。これらの複合材は第 1 章で述べた電気抵抗率が大きく変動する Percolation threshold (Fig. 1-3) の領域にあるため、ひずみに対する電気抵抗率の変化が大きく表れることが期待できる。

Fig. 2-12 に Type I 試験片における圧縮率の増加に伴う電気抵抗率の変化を示す。CMC 複合材の電気抵抗率はどの添加率の場合でも単調に増加していることがわかる (Fig. 2-12 (a))。これらの電気抵抗率の増加量は大きく、CMC を 4vol% 添加した複合材では圧縮率 10% において、電気抵抗率が無負荷時の 1000 倍以上になっている。また、VGCF 複合材においても添加率の大小にかかわらず圧縮率の増加に伴い電気抵抗率が増加する傾向にある (Fig. 2-12 (b))。VGCF 複合材の電気抵抗率の増加量は CMC 複合材と比較すると小さく、圧縮率 10% に

において電気抵抗率は無負荷時の 10 倍程度となっている。一方、CB 複合材の場合には、添加率により電気抵抗率変化の傾向が異なっている。圧縮率の増加に伴い電気抵抗率は 15vol%、20vol%の複合材では変化の傾向が安定せず、25vol%の複合材では減少している。

Fig. 2-13 に Type I 試験片における伸び率の増加に伴う電気抵抗率の変化を示す。CMC 複合材においては圧縮時と同様の傾向が見られ、伸び率の増加に伴い複合材の電気抵抗率は大きく増加している。VGCF 複合材においても基本的には圧縮時と同様の傾向が見られたが、4vol%と 6vol%の複合材の電気抵抗率がほぼ重なるようになっていた。一方、CB 複合材においては伸び率が増加しても複合材の電気抵抗率はあまり変化せず、高添加率の複合材においては 10%の伸び率に達する前に破断していた。

Type II の試験片においては、引張・圧縮変形する際にも、2 枚の銅板の距離が一定に保たれており、圧縮方向に対して垂直方向の電気抵抗を測定することが、Type I 試験片とは異なる特徴となる。Fig. 2-14 に Type II 試験片を用いた場合の圧縮率、伸び率の増加に伴う複合材の電気抵抗率変化を示す。なお、ここでは CMC、VGCF 複合材は添加率 4vol%の試験片を、CB 複合材は 20vol%の試験片を用いた。この試験片においても CMC 複合材の電気抵抗率変化の傾向は Type I 試験片の場合と同様であり、圧縮率、伸び率の増加に伴い電気抵抗率は大きく増加している。また、VGCF、CB 複合材においても、圧縮率、伸び率の増加に伴う電気抵抗率の変化は、Type I 試験片と同様の傾向がみられた。

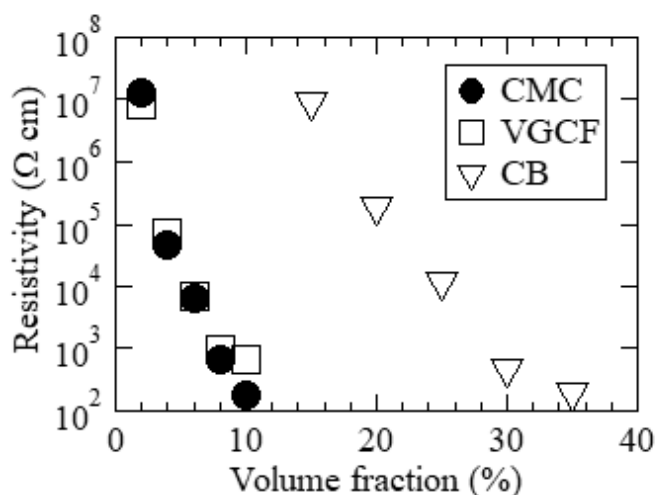


Fig. 2-11. Effects of volume fraction of CMCs, VGCFs, and CBs in composites on resistivity using type I test piece.

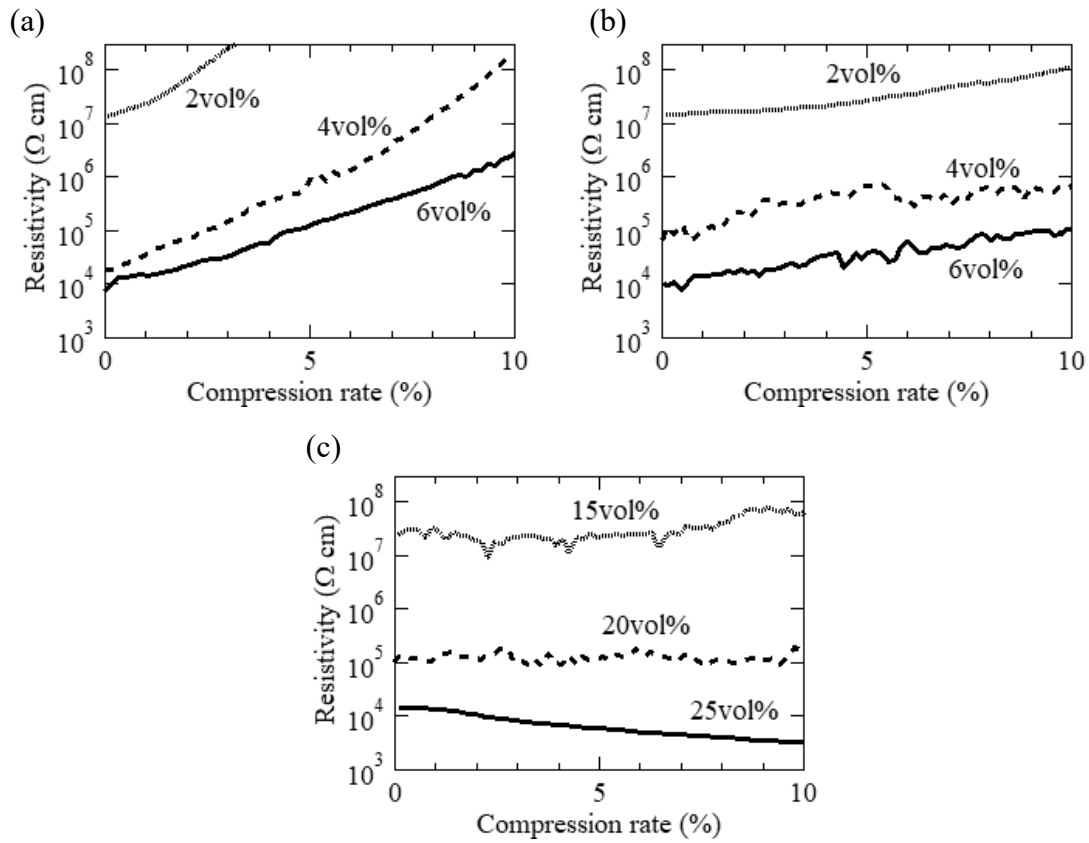


Fig. 2-12. Effects of compression rate on resistivity using the type I test piece: (a) CMC/rubber, (b) VGCF/rubber, and (c) CB/rubber composites.

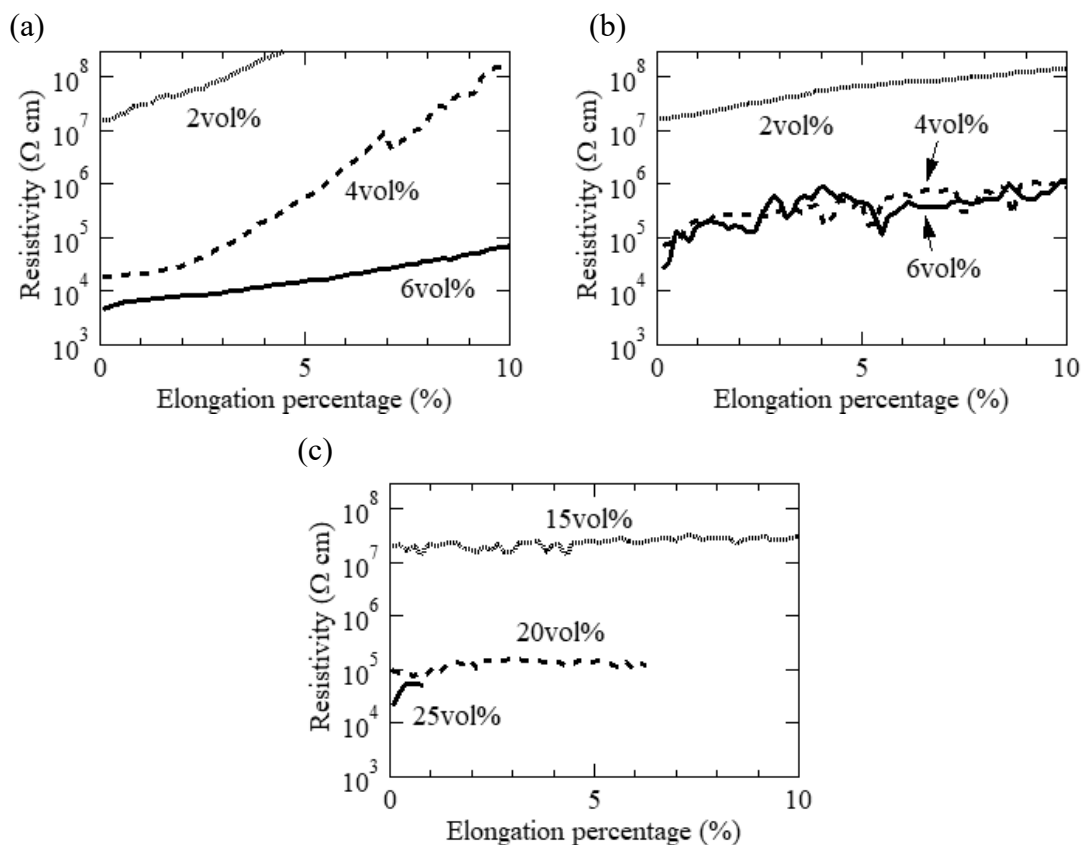


Fig. 2-13. Effects of elongation percentage on resistivity using the type I test piece: (a) CMC/rubber, (b) VGCF/rubber, and (c) CB/rubber composites.

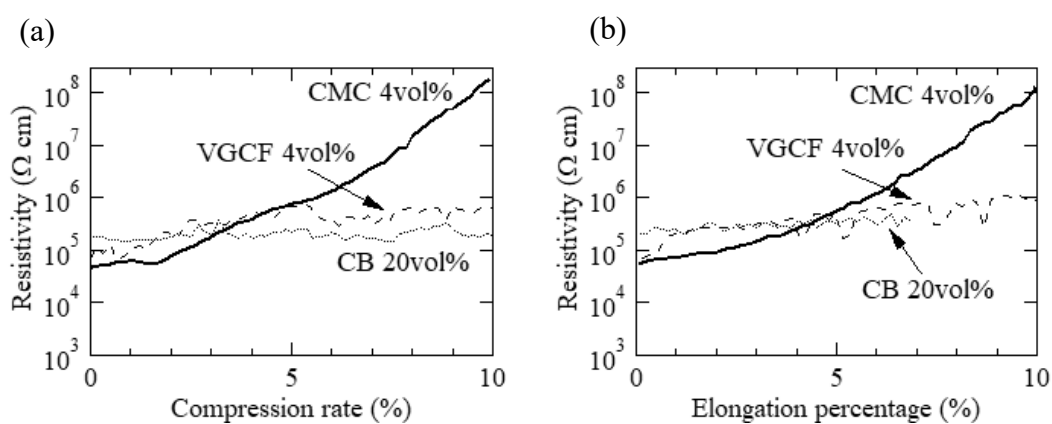


Fig. 2-14. Effects of (a) compression rate and (b) elongation percentage on resistivity using the type II test piece.

### 2.3.3 機械的特性

Table 2-4 に各複合材、および基材として用いたマトリックス単体のヤング率、引張強さ、破断伸びの値を示す。CMC を 2vol% 添加した複合材のヤング率はマトリックス単体と比較し 170% 増加しており、添加量の増加に伴いこのヤング率の値はさらに大きくなっている。一方、引張強さはこの傾向とは異なり、CMC を 6vol% 添加した複合材は、CMC を 4vol% 添加した複合材よりも引張強さが小さくなっている。これは CMC の過剰な添加が複合材の強度を損ねる可能性があることを示している。一方、破断伸びに関しては CMC 添加量にあまり依存せず、それぞれマトリックスより 20% 程度低い値になっている。

VGCF 添加による複合材の機械的特性への影響は CMC と比較的似ているが、多くの場合において CMC よりも複合材のヤング率・引張強さを大きく増加させている。また、破断伸びも CMC 複合材よりも大きく、マトリックス単体とあまり変わらない値になっている。

CB 複合材に関しては添加量が異なるため単純な比較はできないが、複合材の機械的特性はより大きく変化している。CB を 25vol% 添加した複合材においてはヤング率が 2800% 増加し、破断伸びは 96% 低下している。また、CB を 25vol% 添加した複合材の引張強さは 20% 添加した複合材の 49% 程度となっており、過剰な CB の添加により複合材が脆化していることがわかる。

Fig. 2-15 に CMC、VGCF を 4vol%、CB を 20vol% 添加した複合材の引張試験後の破断面の SEM 写真を示す。CMC 複合材においては、軸方向が破断面に垂直になっている CMC (Fig. 2-15 (a)-I)、および平行になっている CMC (Fig. 2-15 (a)-II) の 2 種類が、それぞれ観察された。一方 VGCF 複合材においては、マトリックスからぬけている VGCF が多く観察された (Fig. 2-15 (b))。また、CB 複合材においても、表面に露出している CB が観察された (Fig. 2-15 (c))。これは、試験片が破断する際の破壊起点になったのではないかと推測される。



Table 2-4 Results of tensile tests

Sample (volume fraction)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Matrix	0.26	0.40	145
Matrix + CMC (2 vol%)	0.70	1.13	118
Matrix + CMC (4 vol%)	0.94	1.30	108
Matrix + CMC (6 vol%)	1.02	1.01	119
Matrix + VGCF (2 vol%)	0.85	0.84	131
Matrix + VGCF (4 vol%)	1.24	1.68	162
Matrix + VGCF (6 vol%)	1.74	1.44	162
Matrix + CB (15 vol%)	0.97	0.94	142
Matrix + CB (20 vol%)	4.29	1.11	63
Matrix + CB (25 vol%)	7.58	0.54	6

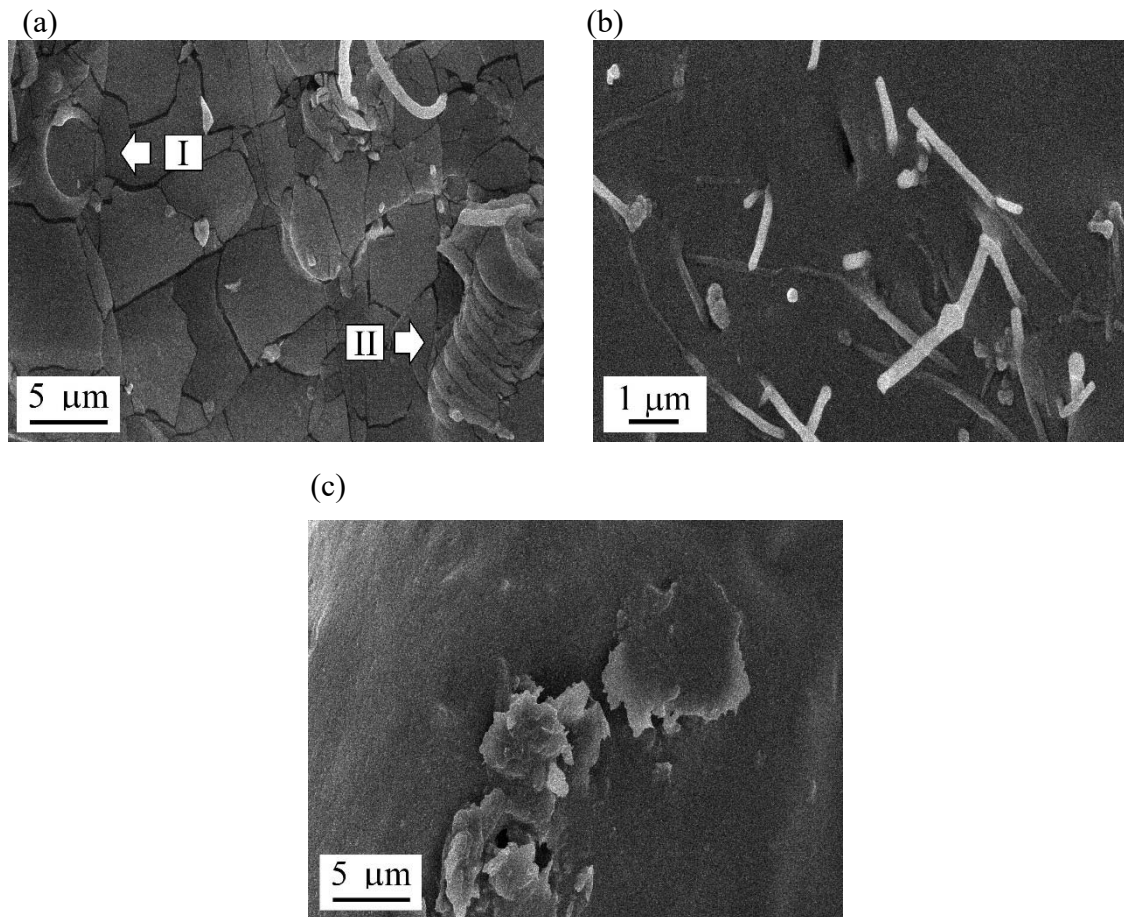


Fig. 2-15. Fractured cross sections of composites containing (a) CMC 4vol%, (b) VGCF 4vol%, and (c) CB 20vol%.

#### 2.3.4 考察

感圧材料に適する電気抵抗率になるまで樹脂に CMC、VGCF、CB を添加する場合、CMC、VGCF では 2-6vol%、CB では 15-25vol%の添加が必要となった。この結果、CMC、VGCF 複合材は CB 複合材と比較し機械的特性の変化が少なく、弾性率や破断伸びに与える影響が小さかった。これは CMC や VGCF をフィラーとして用いる場合には、一般に感圧材料に用いられている CB と比較し、マトリックスの柔軟性を損なわずに、感圧材料として適した電気抵抗率を付与できることを示している。このように CMC、VGCF が少量の添加で複合材の電気抵抗率を大きく減少させる原因としては、アスペクト比の影響が考えられる。粒子状のフィラーと比較し、アスペクト比が高い繊維状のフィラーは、複合材中で導電パスを形成しやすいことが知られている<sup>2-11)</sup>。

アスペクト比が高い CMC や VGCF の形状は複合材の引張強さにも影響を与えている。Table 2-4に見られるように CMC や VGCF は、少量の添加で CB よりも複合材の引張強さを大きく向上させている。Fig. 2-15 (a), (b)に見られる破断面に対して垂直に存在する CMC や VGCF が、複合材が受ける荷重を効率的に分担し、複合材の引張強さを増加させたと考えられる。一方、破断面に対して平行に存在する CMC や VGCF はマトリックスの破壊起点になる可能性がある。これが、CMC、VGCF 複合材において 6vol%の複合材の引張強さが 4vol%の複合材よりも小さくなった原因ではないかと考えられる。CMC と VGCF の添加効果の差については、これらのフィラーの繊維径は比較的近いサイズだが、VGCF の弾性率(数 100 GPa)や引張強さ(数 GPa)は、前に述べた CMC の実質的な弾性率(数 10 MPa)や引張強さ(数 10 MPa)よりもはるかに高い<sup>2-12)</sup>。このため、VGCF の添加による複合材の機械的特性への影響は、CMC よりも大きく表れたのではないかと考えられる。

第 1 章で述べたように、一般的には導電粒子と樹脂からなる複合材においては、圧縮変形時に導電パスが増加するため電気抵抗率が減少する。本項においても CB を 25vol%添加した複合材においては、このような電気抵抗率変化が見られる(Fig. 2-12 (c))。しかし CMC、VGCF 複合材においてはこれとは逆の電気抵抗率変化が見られている(Fig. 2-12 (a), (b))。これは圧縮変形が複合材の添加材の配列を乱し、導電パスを増加させるよりも減少させる効果が大きく表れたからではないかと考えられる。このような圧縮変形に伴い複合材の電気抵抗率が增加する現象は、第 1 章にも述べたようにフィラー添加率の低い複合材などで、しばしば報告されている<sup>2-13)</sup>。

圧縮率の増加に伴う電気抵抗率の変化量を比較した場合には、CMC 複合材の変化量は VGCF、CB 複合材よりもはるかに大きい(Fig. 2-12)。これには複合材中の CMC 間の接点の変化に加え、CMC 自身の変形が関係しているのではないかと考えられる。Fig. 2-16 に CMC 複合材が圧縮変形した際の、内部の CMC の変形のイ

イメージ図を示す。CMCは無負荷の状態ではFig. 2-16 (a)に見られるようにピッチが閉じた状態になっており、基本的にはこれ以上縮むことはない形状になっている。そのため CMC 複合材が圧縮変形した場合には、内部の CMC には曲げや圧縮方向と直交する方向に伸びが発生すると考えられる (Fig. 2-12 (b))。この変形に伴い CMC のピッチが開き、Fig. 2-1 (b)に示したように CMC 自身の電気抵抗が増加し、これが複合材の電気抵抗率の増加に寄与したのではないかと考えられる。

一方、引張変形の場合には、伸び率の増加に伴いほとんどの複合材の電気抵抗率は増加している。これは導電性フィラーを添加した複合材に関する他の研究においてもよく見られている現象で、引張に伴い内部の導電パスが減少したためと考えられる<sup>2-14)</sup>。引張変形の場合でも CMC 複合材の電気抵抗率の増加が他の複合材よりも大きいことに関しては、ここでも複合材の変形に伴い CMC が伸長し、そのピッチが開いて電気抵抗率の増加に寄与したのではないかと考えられる。こうした CMC 複合材の小さなひずみで電気抵抗率が大きく増加する特性は、高感度なひずみセンサ材料として有効に活用できる可能性がある。

Type II の試験片では複合材が変形した際も電極の位置関係が変わらず、両方の電極がひずみセンサ材料の本体、つまり複合材の下に配置され、外力による変形から保護されている。このような構成は、より実用的なセンサに近い電極配置といえる。こちらの試験片においても CMC 複合材は他の複合材とは異なり、少ないひずみで大きく電気抵抗率が増加していた。CMC 複合材の変形時の電気抵抗率変化は、電極配置にはあまり影響を受けないといえる。

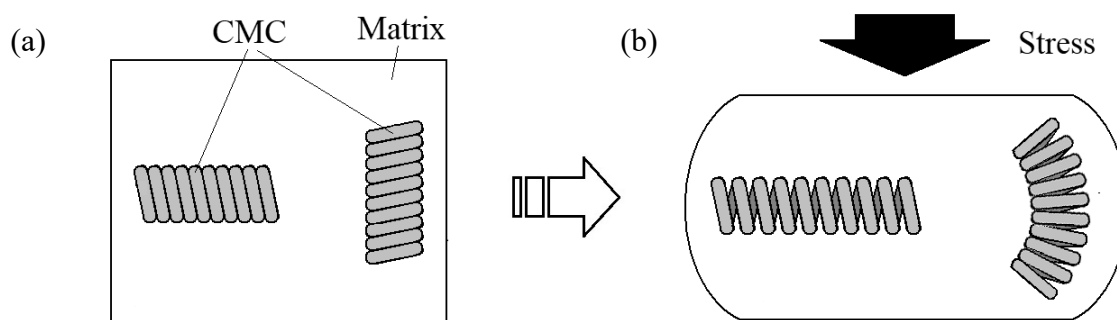


Fig. 2-16. Schematic representation of CMCs conformation in composites (a) before and (b) after compression.

## 2.4 結言

CMC を複合化する場合、大きな弾性率の樹脂をマトリックスとした場合には機械的特性に与える影響はほとんどないが、CMC の実質的な弾性率(数 10 MPa 程度)よりも小さい弾性率の樹脂をマトリックスとした場合には、CF よりも機械的特性に大きく影響を与えることがわかった。これは CMC が中空形状をしているため、低添加率でも複合材中に数多く存在すること、CMC は表面積が大きくマトリックスに強く接着することが影響していると考えられる。CMC を柔軟ひずみセンサの材料として用いる場合には、この複合化に伴う機械的特性の変化を考慮に入れて材料設計を行う必要がある。また、CMC 複合材が変形した際の内部観察により、CMC は樹脂中において周囲の変形に合わせて、自身もピッチを広げながら変形することがわかった。これにより、CMC 複合材の変形時の電気抵抗率変化には、CMC 自身の変形による効果も表れる可能性があることがわかった。

この後、柔軟性の高いシリコーン樹脂をマトリックスとして CMC 複合材を作製し、VGCF、CB からなる複合材と比較しながらひずみセンサ材料としての特性を評価した。CMC や VGCF は、CB と比較し少ない添加率で複合材の電気抵抗率をひずみセンサ材料として適する値まで減少させることができた。これは CMC、VGCF を複合化する場合には、マトリックスの柔軟性を比較的損なわずにセンサ材料を作製できることを示している。さらに CMC 複合材を圧縮・引張変形させた場合には、わずか 10%程度の変形で電気抵抗率が 1000 倍以上にまで増加しており、これは VGCF、CF 複合材における電気抵抗率の変化(10 倍程度かそれ以下)よりもはるかに大きかった。この CMC 複合材の電気抵抗率変化には、複合材内部の CMC 自身の変形も影響していると考えられる。これらのことから CMC 複合材は、従来の CB からなる感圧導電材料等と比較し、柔軟で高感度なひずみセンサ材料として期待できることがわかった。

## 参考文献

- 2-1) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga, Growth of regularly coiled carbon filaments by Ni catalyzed pyrolysis of acetylene, and their morphology and extension characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 56, (1990)321-323.
- 2-2) 元島栖二, 図解 カーボンマイクロコイル、ヘリカル炭素繊維が拓く世界 日刊工業新聞社(2013).
- 2-3) 岩永浩, 橋新剛, CMCの機械的特性, マテリアルインテグレーション, 17(2004) 21-23.
- 2-4) K. Kaneto, M. Tsuruta, S. Motojima, Electrical Properties of Carbon Micro Coils, *Synthetic Metals*, 103, (1999)2578-2579.
- 2-5) 高久 明, 多田 尚, 複合材料をつくる, 高分子学会.
- 2-6) J. Halpin, S. Tsai, Effects of environmental factors on composite materials, AFML-TR-67-423 (1969).
- 2-7) M. Yeh, N. Tai, J. Liu, Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* (2006) 1-9.
- 2-8) X. Chen, S Motojima, The growth patterns and morphologies of carbon micro-coils produced by chemical vapor deposition. *Carbon* (1999) 1817-1823.
- 2-9) M. Hussain, Y. Choa, K. Niihara, Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites. *Composites A* (2001) 1689-1696.
- 2-10) C. Kuzuya, Y. Hishikawa, S. Motojima, Preparation of carbonmicro-coils by ultrasonic wave CVD. *J Chem Eng Jpn* (2002) 144-149.
- 2-11) A. Allaoui, S. Bai, H. Cheng, J. Bai, Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Compos Sci Technol* 62 (2002) 1993-1998.
- 2-12) F. VanHattum, P. Serp, J. Figueiredo, C. Bernardo. The effect of morphology on the properties of vapour-grown carbon fiber. *Carbon* 35 (1997) 860-863.
- 2-13) M. Eraki, A. Lawindy, H. Hassan, W. Mahmoud, The physical properties of pressure sensitive rubber composites, *Polym Degrad Stab* 91 (2006) 1417-1423.
- 2-14) M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, V. Teteris,

Polyisoprene-multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain. Mater Sci Eng C 27 (2007) 1125-1128.

## 第3章 多孔質複合材

### 3.1 緒言

第2章で述べたように、カーボンフィラーを樹脂に添加し、ひずみセンサ材料として適した電気抵抗率の複合材を作製する場合には、複合材の弾性率は大きく増加する。医療介護・生活支援ロボットへの展開を想定し柔軟性の高いひずみセンサ材料を開発する場合には、この増加を想定し弾性率の低い樹脂をマトリックスとして用いる必要があるが、低弾性率の樹脂にはクリープ特性が大きく表れやすい傾向がある<sup>3-1)</sup>。クリープ特性を有する樹脂にカーボンフィラーを添加して複合材を作製した場合には、変形に伴うカーボンフィラー間の接点変化に再現性がなくなりヒステリシスが大きくなるため、繰り返しのひずみに対応したひずみセンサ材料として利用することは難しくなる<sup>3-2)</sup>。このようなことから、カーボンフィラーと樹脂のみの組み合わせから柔軟なひずみセンサ材料を作製しようとする場合には、材料設計に一定の限界が出てくる。

本章では、カーボンフィラーを添加した樹脂複合材を多孔質化することで、柔軟性が高く優れた特性を有するひずみセンサ材料を作製することを目的とする。気孔の導入に伴い複合材の弾性率が大きく減少するため、気孔なしの複合材よりもはるかに柔軟性の高いひずみセンサ材料の作製が可能となる<sup>3-3)</sup>。また、多孔質複合材では圧縮変形時の導電パスの変化は、内部の気孔の潰れによっても引き起こされるため、広いひずみ領域でのセンシングが可能になると考えられる。さらに、気孔を導入した複合材では、圧縮が加えられた際に変形の多くが気孔の側面（セル壁）で生じ、導電パスの周囲の応力が緩和されると考えられ、ヒステリシス特性の改善も期待できる。

最初に粒子状のフィラーであり、少量の添加で複合材の電気抵抗率を大きく減少させることができるKBを実験に用いた。KB複合材に様々なサイズの気孔を導入し、これらの機械的、電気的特性を調べ、気孔なしの複合材と比較することで、多孔質複合材がひずみセンサ材料として優れた特性を有することを示した。次に第2章でも用いたCMCをフィラーとして多孔質複合材を作製し、これをひずみセンサ材料として用いた場合の特性についても検討した。

## 3.2 ケッチェンブラック/多孔質樹脂複合材のひずみセンシング特性

### 3.2.1 実験方法

マトリックスには密度が  $1.01 \text{ g/cm}^3$ 、電気抵抗率が  $6000 \text{ T}\Omega\text{cm}$  で高い柔軟性を有するシリコーン樹脂 (KE-200、信越シリコーン) を用いた。導電性フィラーには平均粒子径  $34 \text{ nm}$ 、密度  $2.0 \text{ g/cm}^3$ 、電気抵抗率  $0.1 \text{ }\Omega\text{cm}$  の KB (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ、ECP600JD) を用いた。気孔を導入する方法としてスパーサー法を実施し、平均粒子径が  $120$ 、 $320$ 、 $425 \text{ }\mu\text{m}$  の NaCl 粒子をスパーサーとなる水溶性粒子に用いた。さらに樹脂の粘度を低下させフィラーの分散を向上させるために、溶媒としてヘキサンを用いた。

シリコーン樹脂のプレポリマー、KB、NaCl 粒子を Table 3-1 に示す配合比で混合した。ここで溶媒としてプレポリマーの  $1.5$  倍量のヘキサンを用いた。これらを攪拌した後に  $1$  分間真空脱泡し、 $14$  日間室温で放置することで硬化した複合材を得た。カッターを用いてこの複合材を  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の立方体形状に加工し、これを水洗してスパーサーの水溶性粒子を溶解・流出させることで、目的とする多孔質複合材を作製した。また比較用に同様のシリコーン樹脂、KB から気孔なしの複合材も作製した。

得られたサンプルの外形、重量を測定し嵩密度を算出した。さらに乾式自動密度計 (島津、Accupyc1330) を用いて真密度を計測した。気孔率  $\Phi$  は嵩密度  $\rho_b$  および真密度  $\rho_t$  の値を用いて下式により算出した。

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \quad (3-1)$$

サンプルの多孔質構造は SEM (FEI Company、Quanta 200) を用いて観察した。また、圧縮時のサンプルの気孔の状態を観察するため X 線 CT (東芝 IT コントロールシステム、TOSCANER-32252 $\mu$ hd) を用いた。

万能材料試験機 (インストロン、INSTRON5582) を用いて速度  $10 \text{ mm/min}$  で圧縮試験を行い、変位と荷重の値から圧縮弾性率を算出した。電気抵抗率の測定にはマルチメータ (IWATSU、VOAC7523) を用いた。これらを用いてサンプルのひずみセンサ材料としての特性を評価するため、Fig. 3-1 に示す構成で圧縮変形時の電気抵抗率を測定した。また、ヒステリシス特性を評価するため、圧縮-除荷の繰り返し荷重を加えた際の電気抵抗率変化についても測定した。



Table 3-1 Ingredients of investigated composites

Sample	Ketjenblack content (wt%)	Ingredients (phr <sup>a</sup> )		
		Silicone -rubber	Ketjenblacks	NaCl particles (average diameter)
C3.0	2.9	100	3	-
C4.0	3.8	100	4	-
C5.0	4.8	100	5	-
C6.0	5.7	100	6	-
C7.0	6.5	100	7	-
C3.1	2.9	100	3	400 (120 μm)
C4.1	3.8	100	4	400 (120 μm)
C5.1	4.8	100	5	400 (120 μm)
C6.1	5.7	100	6	400 (120 μm)
C7.1	6.5	100	7	400 (120 μm)
C3.2	2.9	100	3	400 (320 μm)
C4.2	3.8	100	4	400 (320 μm)
C5.2	4.8	100	5	400 (320 μm)
C6.2	5.7	100	6	400 (320 μm)
C7.2	6.5	100	7	400 (320 μm)
C3.3	2.9	100	3	400 (425 μm)
C4.3	3.8	100	4	400 (425 μm)
C5.3	4.8	100	5	400 (425 μm)
C6.3	5.7	100	6	400 (425 μm)
C7.3	6.5	100	7	400 (425 μm)

<sup>a</sup> Part per hundred parts of silicone-rubber by weight (wt%).

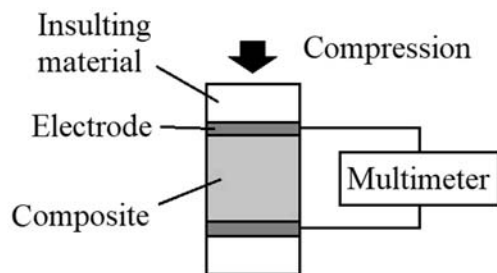


Fig. 3-1. Resistivity measurement under compression of composites.

### 3.2.2 多孔質構造の観察・測定

Fig. 3-2 に多孔質複合材(C5.1-5.3)のSEM写真を示す。これらの多孔質複合材は気孔とその間の複合材(セル壁)により構成されている。これらの写真から、各複合材において用いたNaCl粒子とほぼ同じサイズの気孔が付与されていることがわかる。また、Fig. 3-2 (a)-(c)を比較すると、気孔のサイズはそれぞれ異なるが、セル壁の厚さはどれも50  $\mu\text{m}$ 程度になっていることがわかる。他の多孔質複合材(C3.1-3.3、C4.1-4.3、C6.1-6.3、C7.1-7.3)においてもこれらと同様の多孔質構造が観察された。

Table 3-2 にC5.0-5.3の嵩密度、真密度、気孔率の値を示す。多孔質複合材(C5.1-5.3)の嵩密度は気孔なしの複合材(C5.0)の22-37%であり、気孔サイズの増加に伴い嵩密度は低下する傾向にあった。一方、多孔質複合材(C5.1-5.3)の真密度は気孔なしの複合材(C5.0)と比較し10%程度高い値となっていた。これらの嵩密度、真密度から計算される多孔質複合材の気孔率は、気孔サイズの増加に伴い増加する傾向となっていた。

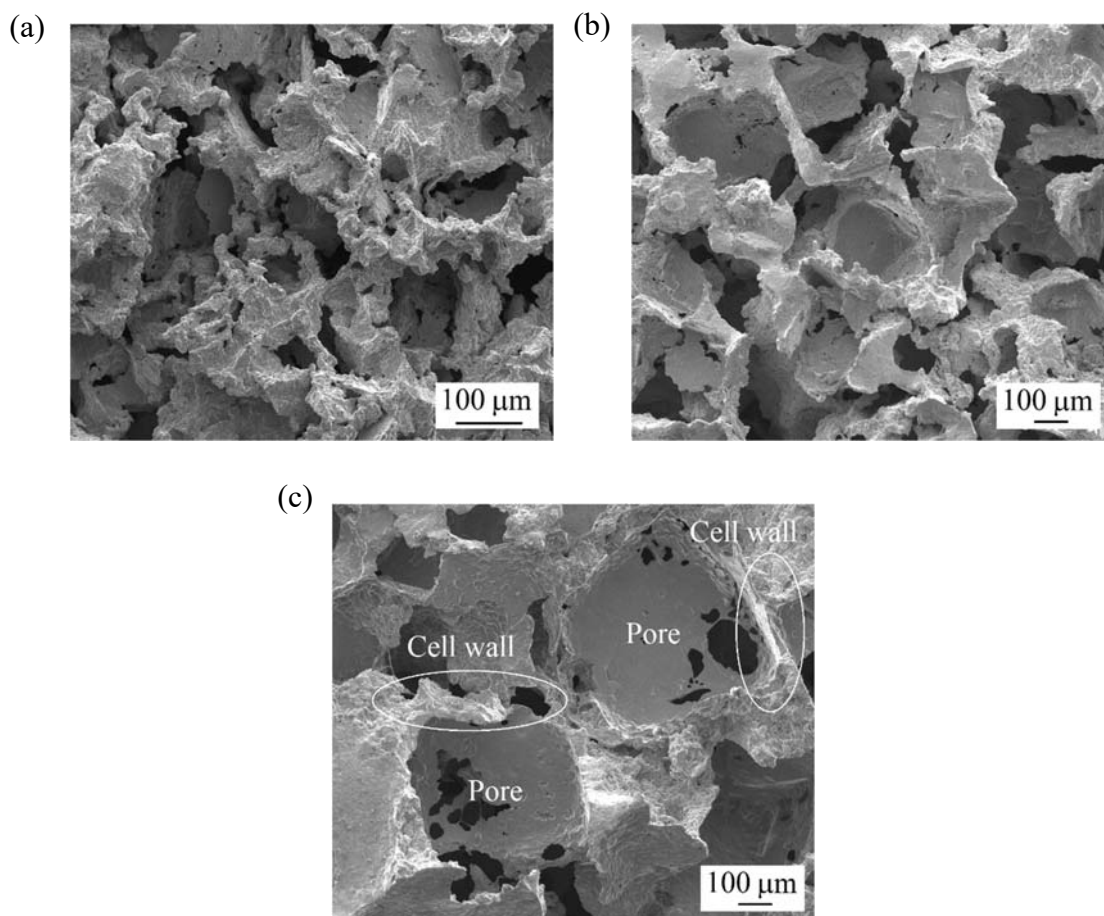


Fig. 3-2. SEM images of porous composites. (a) C5.1, (b) C5.2, and (c) C5.3.

Table 3-2 Densities and porosities of composites

Sample	Diameter of used NaCl ( $\mu\text{m}$ )	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	True density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosity (%)
C5.0	-	1.02	1.05	-
C5.1	120	0.38	1.18	68
C5.2	320	0.30	1.16	74
C5.3	425	0.22	1.14	81

### 3.2.3 機械的・電気的特性

Fig. 3-3 に多孔質複合材、および気孔なしの複合材における KB 添加量と複合材の圧縮弾性率の関係を示す。多孔質複合材の圧縮弾性率は 0.01 MPa-0.1 MPa の範囲にあり、気孔なしの複合材の 1-6%となっていた。これらの圧縮弾性率は気孔サイズの増加に伴い減少する傾向にあり、気孔サイズが最大(425  $\mu\text{m}$ )の複合材の圧縮弾性率は、気孔サイズが最小(120  $\mu\text{m}$ )の複合材の 16-24%となっていた。また、気孔なしの複合材においては KB 添加量の増加に伴い圧縮弾性率が増加する傾向がみられた。一方、多孔質複合材においては、添加率 4.8wt%までは、ほとんどのサンプルにおいて KB 添加量の増加に伴い圧縮弾性率は増加する傾向が見られたが、添加量が 5.7wt%や 6.5wt%の複合材においては、圧縮弾性率が減少しているサンプルも多くみられた。

Fig. 3-4 に C5.0-5.3 の圧縮応力-圧縮率曲線を示す。ここで Fig. 3-4 (a) に示した直線  $\alpha-\delta$  は各曲線の初期部分の接線を示しており、この傾きが各サンプルの圧縮弾性率に相当している。C5.1-5.3 の曲線の接線が、C5.0 の圧縮弾性率に相当する直線  $\alpha$  と同じ傾きになるのは、Fig. 3-4 (b) に示す直線  $\beta'-\delta'$  の位置となる。これらの接線と C5.1、C5.2、C5.3 の圧縮応力-圧縮率曲線は、それぞれ圧縮率 67%、73%、80%の位置で接している。これは C5.0 の初期の弾性率は C5.1-5.3 の圧縮率 67%、73%、80%時点での弾性率と同程度であることを示している。

Fig. 3-5 に無負荷時の複合材における KB 添加量と電気抵抗率の関係を示す。なお、KB 添加率 2wt%の複合材の電気抵抗率はマルチメータ測定上限の 500 M $\Omega$ を上回る値であり、また KB 添加率 7.4wt%の複合材は激しく脆化して容易に破損する状態となっていたため、これらの複合材は本項の実験には適さないとして除外した。

多孔質複合材と気孔なしの複合材の電気抵抗率は、KB 添加率の増加に対しほぼ同様の傾向を示している。これらの複合材の電気抵抗率は添加率 2.9-5.7wt%の範囲において大きく減少しており、KB 添加率 2.9wt%では電気抵抗率は 100 M

$\Omega$  cm 程度だったが、添加率 5.7wt% では 0.01 M $\Omega$  cm 程度になっている。一方、添加率 5.7 wt% と 6.5wt% の複合材を比較した場合には、電気抵抗率の差は小さい。同じ KB 添加率で多孔質複合材、気孔なしの複合材を比較した場合には、気孔サイズが大きい複合材 (320  $\mu$ m、425  $\mu$ m) においては、電気抵抗率が比較的高くなる傾向にあった。これらの複合材は気孔率が高く密度が低いいため、内部の導電パスが他と比べると少なくなっている可能性がある。

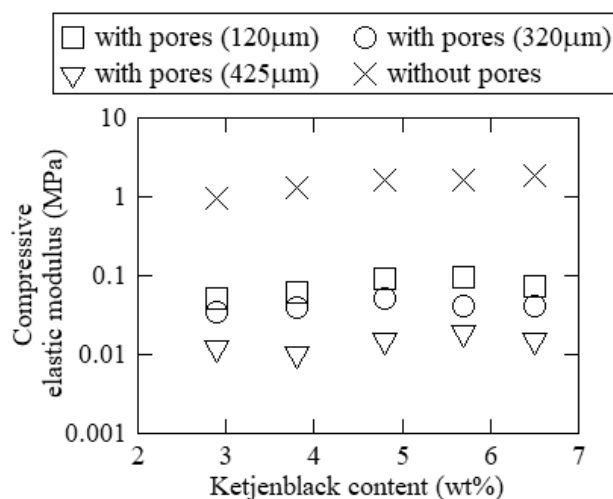


Fig. 3-3. Relationship between Ketjenblack content and compressive elastic moduli of composites with and without pores.

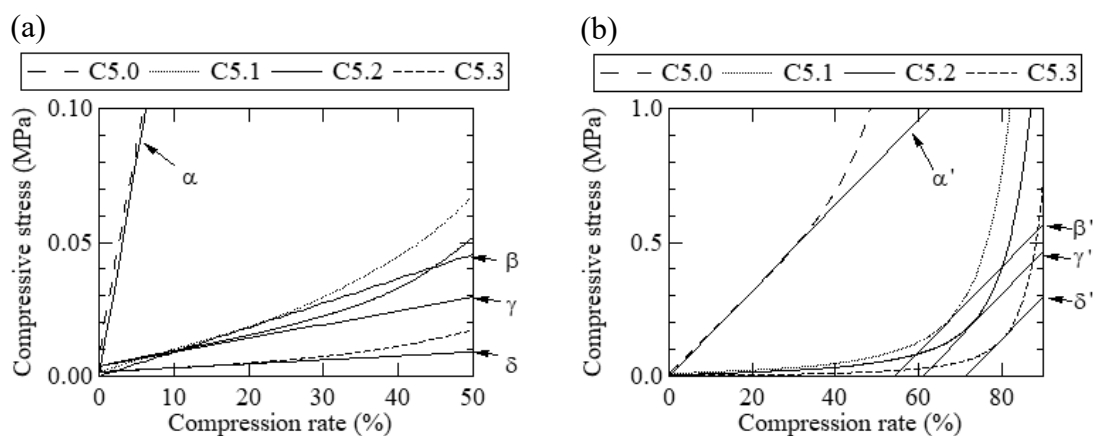


Fig. 3-4. Compressive stress - compression rate curves of composites with and without pores (C5.0-5.3) in range of (a) 0-50% and (b) 0-90% compression rate.

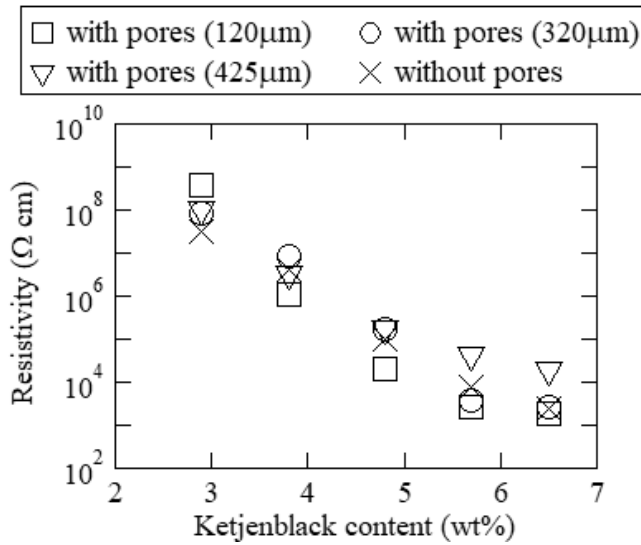


Fig. 3-5. Effects of Ketjenblack content on resistivity in composites with and without pores (average value of 3 samples).

### 3.2.4 ひずみセンサ材料としての特性

Fig. 3-6 に各 KB 添加率の複合材における、圧縮率の増加に伴う電気抵抗率の変化を示す。KB 添加率は、電気抵抗率変化の傾向に影響を与えており、KB 添加率が 4.8-6.5 wt%の複合材 (C5.0-5.3、C6.0-6.3、C7.0-7.3) はほぼ同様の傾向を示しているが、添加率が 2.9-3.8 wt%の複合材 (C3.0-3.3、C4.0-4.3) は電気抵抗率が不規則に変化しており、導電パスの増減が安定していないことがわかる。そのため、これらはひずみセンサ材料としては不相当とし、以後の実験では除外した。

気孔なしの複合材 (C5.0、C6.0、C7.0) では、圧縮率 0-10%の領域で電気抵抗率が大きく減少し、無負荷時の 35-60%になっている。しかし圧縮率が 10%を超える領域では電気抵抗率は増加に転じている。一方、多孔質複合材 (C5.1-5.3、C6.1-6.3、C7.1-7.3) においては、圧縮率が約 80%に達するまで電気抵抗率が単調に減少しており、圧縮率 80%の時点で初期の電気抵抗率の 3-20%になっている。これらの多孔質複合材においては、圧縮率 80%の近辺で電気抵抗率が増加に転じている。気孔サイズに関しては、電気抵抗率変化にあまり影響を与えておらず、どのサイズの気孔を有した多孔質複合材においても、ほぼ同様の傾向が表れている。

Fig. 3-7, 3-8 に C7.0-7.3 に対し連続した 5 回の圧縮-除荷を行った際の、圧縮応力、電気抵抗率の変化について示す。気孔なしの複合材 (C7.0)、多孔質複合材 (C7.1-7.3) のどちらにおいても、圧縮過程と除荷過程の間には圧縮応力の差が生じていることがわかる。特に 1 回目の圧縮過程 (1st compression) に

において圧縮応力が高くなる傾向にあり、1回目の圧縮過程の圧縮率30%における応力の値は、除荷過程の応力の270-180%になっているのに対し、2-5回目の圧縮過程の応力は除荷過程の190-160%になっている。一方、電気抵抗率に関しては、多孔質複合材と気孔なしの複合材で傾向に大きな差が表れている (Fig. 3-8)。気孔なしの複合材では、圧縮過程と除荷過程で電気抵抗率が増減する圧縮率の領域にも差があり、圧縮過程においては圧縮率0-10%の領域で電気抵抗率が減少しているのに対し、除荷過程においては圧縮率0-20%の領域で減少している。差が大きくなる圧縮率10%の時点で比較すると、圧縮過程の電気抵抗率は、除荷過程と比較し70%小さい値になっている。一方、多孔質複合材 (C7.1-7.3) においては、気孔なしの複合材と比較すると圧縮過程、除荷過程の間の電気抵抗率の差が小さくなっていることがわかる。特に気孔サイズの最も小さいC7.1においては、一回目の圧縮過程を除いた他の曲線は、ほぼ重なっており、圧縮過程、除荷過程においてほぼ同様の電気抵抗率変化を示したことがわかる。

多孔質複合材を圧縮した際の、圧縮方向に平行な複合材の中心部分の断面 (Fig. 3-9) を X 線 CT で撮影した結果を Fig. 3-10 に示す。ここで黒色部は気孔を、白色部は複合材 (セル壁) を示している。圧縮率40%において、セル壁に曲げや座屈が生じ、気孔の形状が大きく変形していることがわかる。また、圧縮率の増加に伴い、気孔部が占める面積の割合は減少していき、圧縮率80%に達すると気孔部がほぼ消滅していることがわかる。

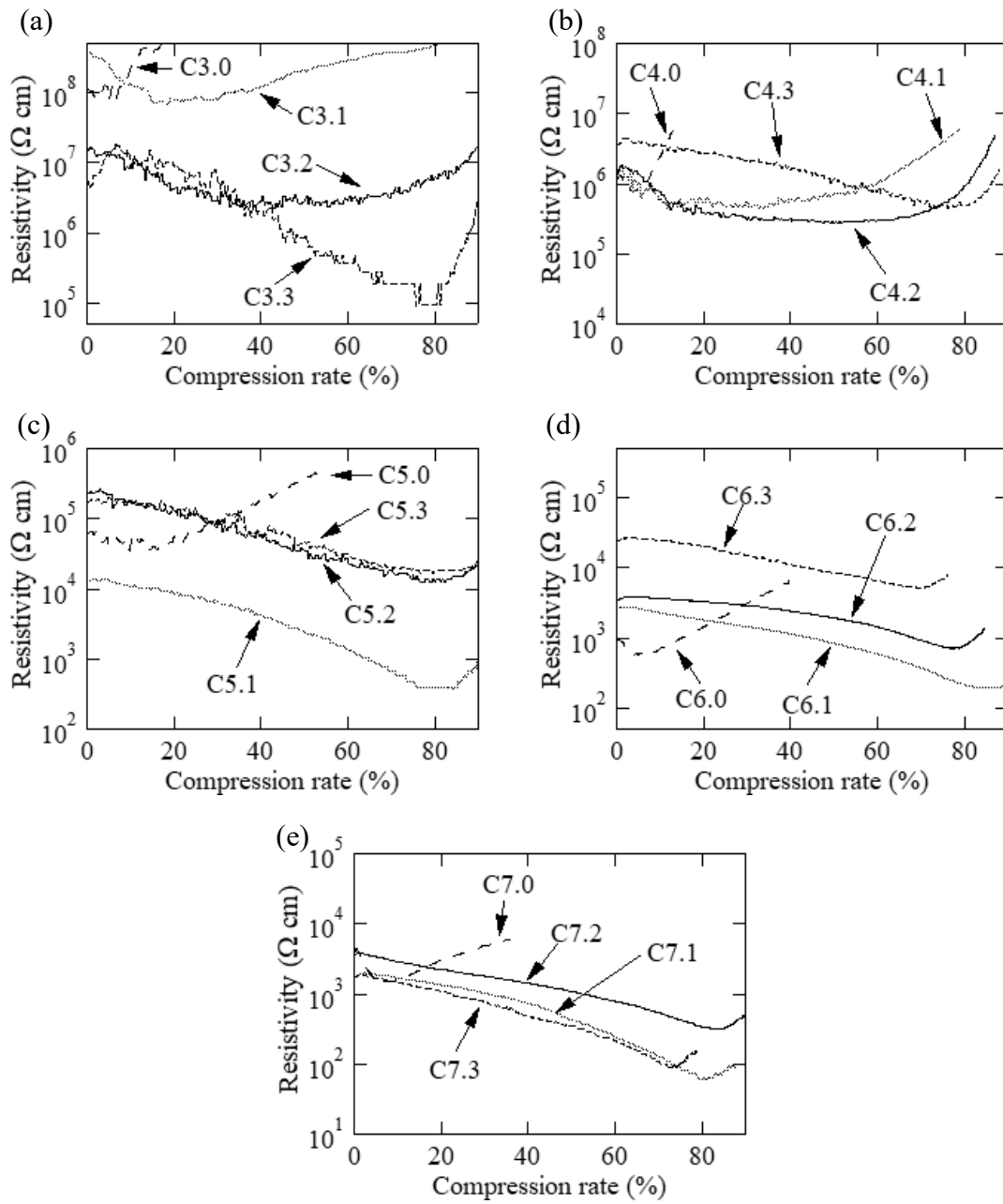


Fig. 3-6. Effects of compression rates on resistivity in composites with and without pores. (a) C3.0-3.3, (b) C4.0-4.3, (c) C5.0-5.3, (d) C6.0-6.3, and (e) C7.0-7.3.

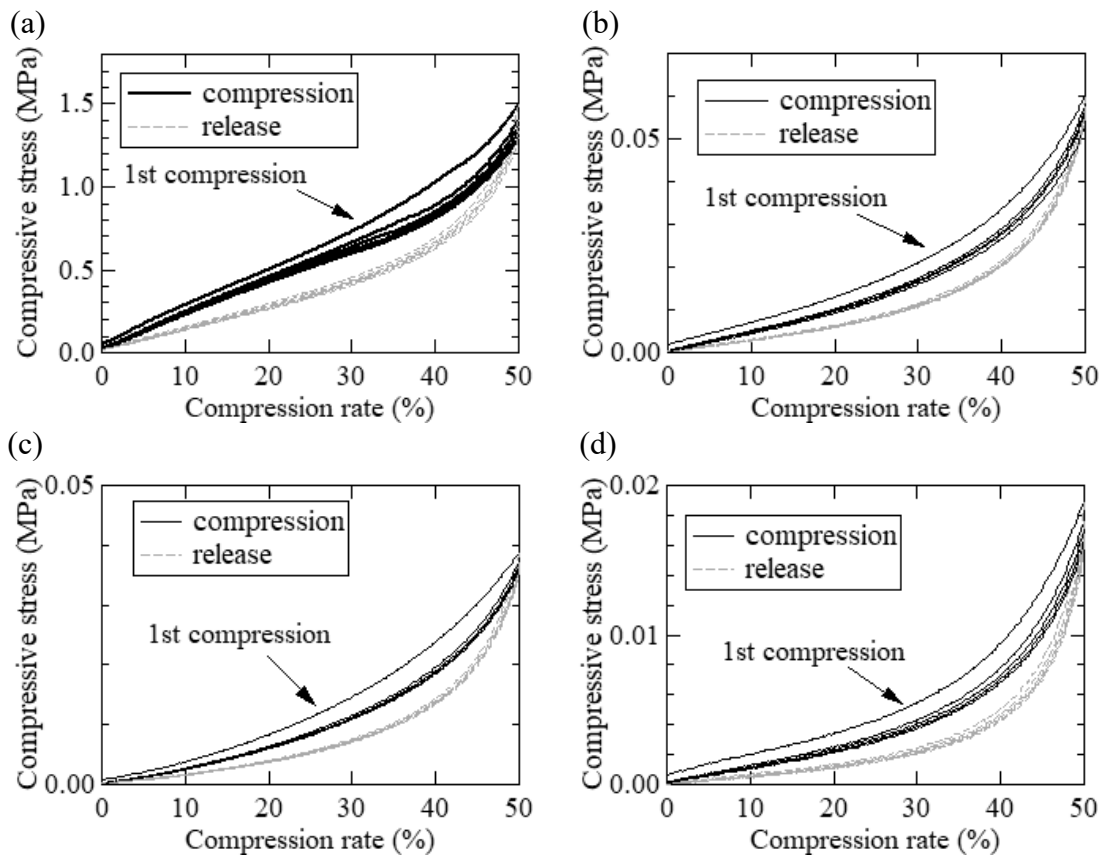


Fig. 3-7. Changes in compressive stress of composites in successive 5 cycles of compression and release processes. (a) C7.0, (b) C7.1, (c) C7.2, and (d) C7.3.



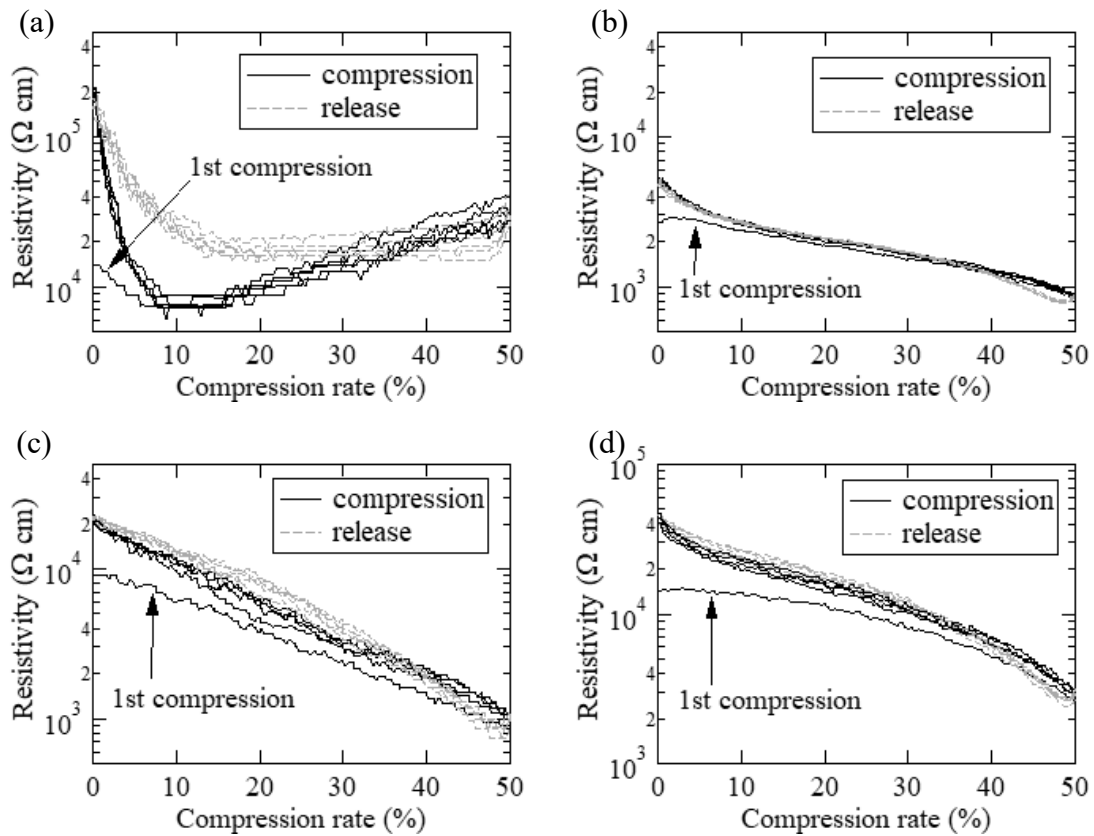


Fig. 3-8. Changes in resistivity of composites in successive 5 cycles of compression and release processes. (a) C7.0, (b) C7.1, (c) C7.2, and (d) C7.3.

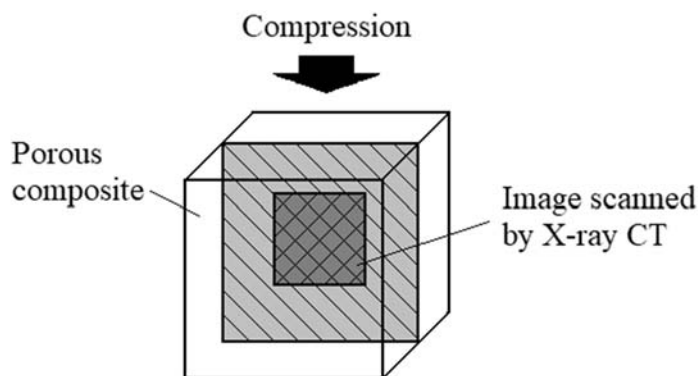


Fig. 3-9. Location of images scanned by X-ray CT in porous composites.

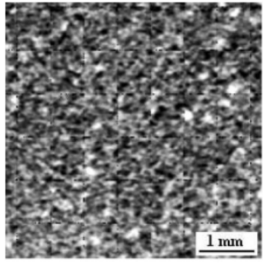
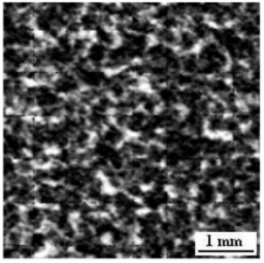
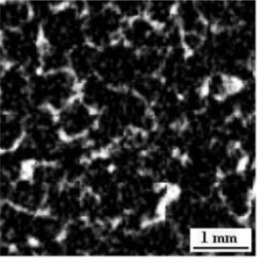
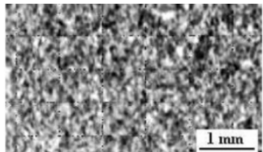
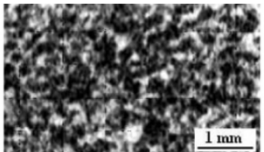
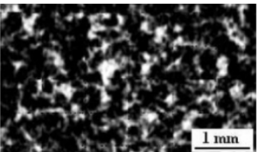



Compression rate	C7.1	C7.2	C7.3
0%			
40%			
80%			

Fig. 3-10. Images scanned by X-ray CT of C7.1-7.3 at 0%, 40%, and 80% compression rates.

### 3.2.5 考察

Fig. 3-2 に示した気孔とセル壁から構成される 3 種類の多孔質複合材の SEM 写真を比較すると、気孔サイズが増加した場合にセル壁の数は減少しているが、セル壁の厚みはあまり変化していない。よって気孔サイズの増加に伴い、複合材で構成されるセル壁の割合は減少していくことになる。このため、多孔質複合材の嵩密度は気孔サイズの増加に伴い減少することになり、Table 3-2 の測定結果においても嵩密度は C5.1 > C5.2 > C5.3 の順番になっている。真密度に関しては、用いた樹脂と KB の密度および配合比から計算することもでき、これによると C5.0-5.3 の真密度は  $1.03 \text{ g/cm}^3$  程度となる。この値は Table 3-2 に示した C5.0 の真密度の実測値 ( $1.05 \text{ g/cm}^3$ ) とはほぼ合致するが、C5.1-5.3 の実測値 ( $1.14-1.18 \text{ g/cm}^3$ ) とは合致しない。多孔質複合材においてこのように真密度の実測値が高くなる原因としては、密度が比較的高い NaCl 粒子 ( $2.16 \text{ g/cm}^3$ ) が多孔質複合材の内部に取り残されていることが考えられる。材料とした樹脂、KB、NaCl 粒子、および成形後の多孔質複合材の密度から計算すると、9-13vol%程度の NaCl 粒子が多孔質複合材の内部に取り残されているのではないかと推測される。周囲をすべて複合材に覆われた小さい NaCl 粒子は、水洗過程においても溶解せず、複合材の内部に取り残されるものと考えられる。気孔率については、用いた NaCl 粒子が真球形状であり、作製時にプレポリマーの中で最密に充填されたと仮定するのであれば、成形後の多孔質複合材の気孔率は 74%程度となる。C5.2 の気孔率はこれと近い値になっているが、C5.3 においては気孔率が 81%であり、理論値よりも高くなっている。これは水洗して NaCl 粒子を除去する際に、NaCl 粒子の周囲に存在する複合材(セル壁)も、一定量取り除かれてしまったからではないかと考えられる。

前述したように、導電性フィラーと絶縁体の樹脂から構成される複合材では、基本的には圧縮時に導電パスが形成され、電気抵抗率は減少する傾向となる<sup>3-4)</sup>。本節における実験においては、気孔なしの複合材である C5.0、C6.0、C7.0 の電気抵抗率は圧縮率 0-10%の領域において減少しているが、圧縮率が 10%を超えると増加に転じている。この電気抵抗率の増加については、第 1 章でも述べたように、過剰な圧縮により導電パスの形成よりも消失が多く生じるようになったためと考えられる。一方、多孔質複合材においては、気孔なしの複合材と比較すると、はるかに広い圧縮率(0-80%)の領域において電気抵抗率が単調に減少している。この広い領域における単調な電気抵抗率の減少については、期待されたように圧縮時の気孔の変形が影響したと考えられる。多孔質複合材においても、圧縮率が 80%を超えたところでは電気抵抗率が増加に転じる原因としては、Fig. 3-10 に示したように圧縮率が 80%を超えた領域では、ほぼすべての気孔が潰れ消失しているためと推測される。気孔が完全に消失する

位置については、Fig. 3-4 で図示した弾性率の値から推測することができる。C5.0の初期の圧縮率と、C5.1、C5.2、C5.3の弾性率が同程度となるのは圧縮率67%、73%、80%の位置であることから、これらの圧縮率で各複合材の気孔が完全に潰れ、圧縮モードが切り替わったと考えることができる。これらの圧縮率の値が各複合材の気孔率(C5.1: 68%、C5.2: 74%、C5.3: 81%)とほぼ一致していることから、この考えは裏付けることができる(Table 3-2)。

複合材の機械的特性に関しては、気孔サイズが大きな影響を与えている。一般に気孔の導入により材料の弾性率は大きく減少するが、これは、多孔質材料は密度が低く、小さい圧縮応力が加えられた場合であっても、気孔間の壁(セル壁)が容易に曲げ変形や座屈変形するためである<sup>3-5)</sup>。本項の実験においてC5.1-5.3の多孔質複合材の弾性率は、気孔なしの複合材(C5.0)の1-6%であった。この3つの多孔質複合材を比較した場合には弾性率はC5.1 > C5.2 > C5.3の順番であり、気孔サイズが大きくなるのに伴い、弾性率が低下する傾向にあった。この原因には、気孔サイズが大きくなるほど気孔率が大きくなること(Table 3-2)や、気孔サイズが大きくなるとセル壁が幅は変わらず長くなるため(Fig. 3-2)、座屈変形、曲げ変形しやすくなることが挙げられる。KB添加量が機械的特性に与える影響に関しては、気孔なしの複合材では従来の複合材と同様に、KB添加量の増加に伴い弾性率が増加する傾向にある。一方、多孔質複合材では、添加率4.8wt%までは圧縮弾性率が増加していたが、添加量がこれを超えると減少に転じるサンプルも多くみられた(Fig. 3-3)。これらは緻密な多孔質構造を有するため、KBの凝集などが複合材の機械的特性に、より大きく影響を与える可能性がある。

粘弾性の大きな樹脂材料では、繰り返しの圧縮-除荷を加えた際に、同じ圧縮率でも応力が変化する弾性ヒステリシス特性を有する材料が多く、本項における多孔質複合材(C7.1-7.3)、気孔なしの複合材(C7.0)においてもこのような特性が表れている(Fig. 3-7)。この弾性ヒステリシス特性は、導電性フィラーと樹脂の複合材からなるひずみセンサ材料の電気抵抗率変化のヒステリシスにも大きく関係していることが知られており<sup>3-2,3-4)</sup>、本項における気孔なしの複合材においても、繰り返しの圧縮-除荷の際には電気抵抗率変化に大きなヒステリシスが表れている(Fig. 3-8 (a))。これはKBを添加した気孔なしの複合材においては、応力が負荷された際に応力集中が導電性フィラーの周囲の樹脂に生じ、これらの樹脂の弾性ヒステリシス特性が導電パスの形成に影響を与えたためではないかと考えられる(Fig. 3-11 (a))。一方、多孔質複合材の場合には、気孔なしの複合材と比較し電気抵抗率変化のヒステリシスが大きく軽減されている(Fig. 3-8 (b)-(d))。多孔質複合材においては応力を受けた際に気孔の側面(セル壁)が主に変形するため(Fig. 3-11 (b))、結果として導電パ

ス周囲の樹脂の変形が緩和され、電気抵抗率変化のヒステリシスが軽減されたのではないかと考えられる。

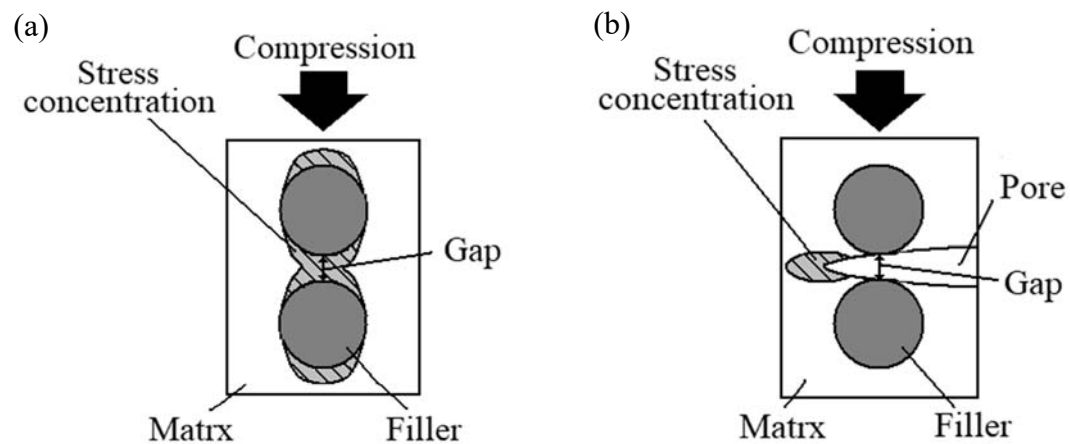


Fig. 3-11. Schematic representations of gaps between conductive fillers in composites. (a) Without pores and (b) with pores.

### 3.3 カーボンマイクロコイル/多孔質樹脂複合材のひずみセンシング特性

#### 3.3.1 実験方法

マトリックスには密度  $1.14 \text{ g/cm}^3$ 、電気抵抗率  $400 \text{ T}\Omega\text{cm}$  のシリコーン樹脂 (KE-118、信越シリコーン) を用いた。第 2 章と同様の手法により、平均繊維径が  $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ 、コイル径が  $5 \text{ }\mu\text{m}$  でコイル長  $40 \text{ }\mu\text{m}$  の CMC1、 $56 \text{ }\mu\text{m}$  の CMC2、 $78 \text{ }\mu\text{m}$  の CMC3 を作製してフィラーとして用いた。比較用のフィラーには平均繊維径  $0.15 \text{ }\mu\text{m}$ 、繊維長  $10\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$  の VGCF (昭和電工、VGCF)、平均粒子径  $34 \text{ nm}$  の KB (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ、ECP600JD) を用いた。これらの CMC、VGCF、KB の電気抵抗率はそれぞれ約  $10^{-2}$ 、 $10^{-4}$ 、 $1 \text{ }\Omega\text{cm}$  である。スパーサー法で気孔を導入するため、平均粒子径が  $50$ 、 $120$ 、 $320$ 、 $490 \text{ }\mu\text{m}$  の NaCl 粒子を用いた。

Table 3-3 に示す配合比のシリコーン樹脂プレポリマー、フィラー、NaCl 粒子、および粘度を減少させるための適量のヘキサンを混合し、1 分間の真空脱泡を行った後に 4 日間室温で放置することで硬化した複合材を得た。これをカッター等で加工し、水洗してスパーサーの NaCl 粒子を溶解・流出させることで、目的とする多孔質複合材を作製した。ここでは、基本的な電気的特性を調べるための  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の立方体形状試験片 (Type I 試験片)、およびセンサ材料として適切な電極配置を検討するための  $15 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  の直方体形状試験片 (Type II 試験片) を作製した。

前節と同じ装置、手法を用いて複合材の多孔質構造を観察し、高密度、真密度、気孔率の値を導出した。この後、万能材料試験機 (インストロン・5582) を用いて速度  $1 \text{ mm/min}$  で圧縮試験を行い、変位と荷重の値から圧縮弾性率を測定した。Fig. 3-12 (a)-(d) のように電極を配置し、マルチメータ (IWATSU、VOAC7523) を用いて、Type I、Type II 試験片に対してそれぞれ 2 方式で電気抵抗測定を行った。また、万能材料試験機を用いて速度  $10 \text{ mm/min}$  で圧縮負荷を加え、多孔質複合材の変形時の電気抵抗変化を測定した。Type II 試験片においては  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 、 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  の圧縮子で負荷を加え、それぞれ比較を行った。

Table 3-3 Ingredients of investigated composites

Sample	Filler	Filler content (wt%)	Diameter of NaCl particles <sup>a</sup> (μm)
M-320	-	-	320
C1-5-320	CMC1	5	320
C1-8-320	CMC1	8	320
C1-10-320	CMC1	10	320
C1-12-320	CMC1	12	320
C1-14-320	CMC1	14	320
C1-16-320	CMC1	16	320
C2-1-320	CMC2	1	320
C2-3-320	CMC2	3	320
C2-5-320	CMC2	5	320
C2-7-320	CMC2	7	320
C2-9	CMC2	9	-
C2-9-50	CMC2	9	50
C2-9-120	CMC2	9	120
C2-9-320	CMC2	9	320
C2-9-490	CMC2	9	490
C2-11-320	CMC2	11	320
C3-3-320	CMC3	3	320
C3-4-320	CMC3	4	320
C3-5-320	CMC3	5	320
C3-6-320	CMC3	6	320
V-1-320	VGCF	1	320
V-3-320	VGCF	3	320
V-5-320	VGCF	5	320
V-7-320	VGCF	7	320
K-1-320	KB	1	320
K-2-320	KB	2	320
K-3-320	KB	3	320
K-5-320	KB	5	320

<sup>a</sup> Weight ratios of NaCl particles were 4 times of the prepolymer.

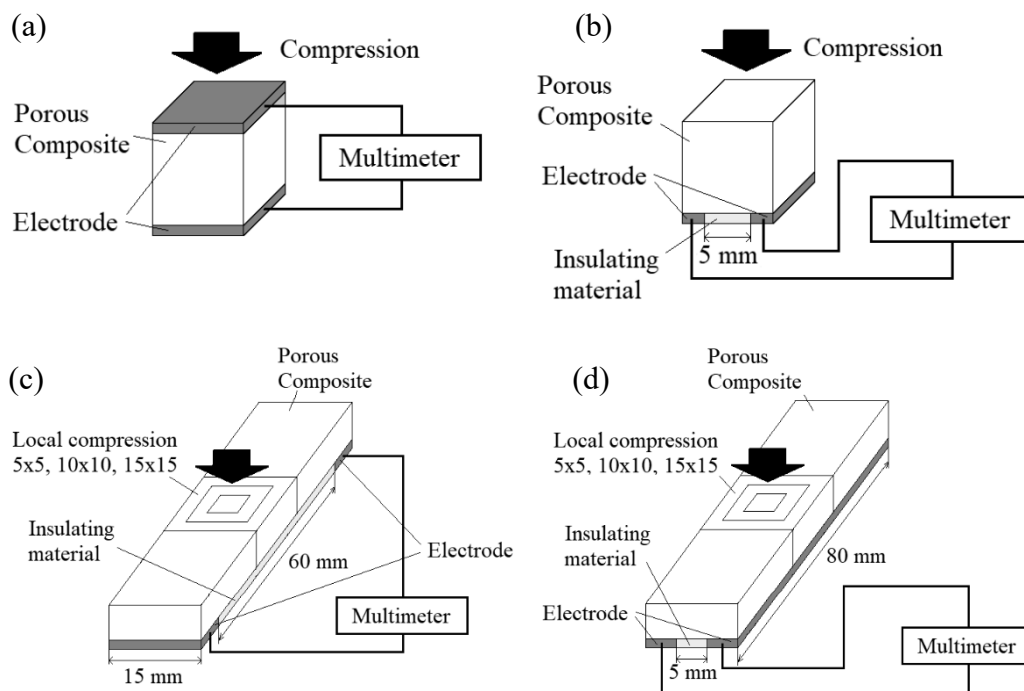


Fig. 3-12. Resistivity measurements: (a) Type I-1, (b) Type I-2, (c) Type II-1, and (d) Type II-2.

### 3.3.2 多孔質構造の観察・測定

Fig. 3-13 に CMC2 を添加し、平均径 50、120、320、490  $\mu\text{m}$  の NaCl 粒子で気孔を導入した多孔質複合材 (C2-9-50、C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490) の SEM 写真を示す。50  $\mu\text{m}$  の NaCl 粒子で気孔を導入した多孔質複合材 (C2-9-50) では、気孔サイズに直径 300  $\mu\text{m}$  程度までのばらつきがあるのに対し (Fig. 3-13 (a))、他の複合材 (C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490) では用いた NaCl 粒子とほぼ同程度のサイズの気孔が付与されていることがわかる (Fig. 3-13 (b)-(d))。

Table 3-4 に CMC2 を添加した多孔質複合材 (C2-9-50、C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490)、気孔なしの複合材 (C2-9) の嵩密度、真密度、気孔率の値を示す。多孔質複合材の嵩密度は 0.24-0.37  $\text{g}/\text{cm}^3$  であり、これは気孔なしの複合材の 20-31% に相当する。C2-9-50 を除き、この嵩密度は内部の気孔サイズの増加に伴い減少する傾向にある。一方、真密度に関してはすべての多孔質複合材において気孔なしの複合材よりも 5-8% 高い値となっていた。嵩密度と真密度から算出される気孔率の値は C2-9-120 が一番低く、他の多孔質複合材よりも 5-12% 低い値となっている。



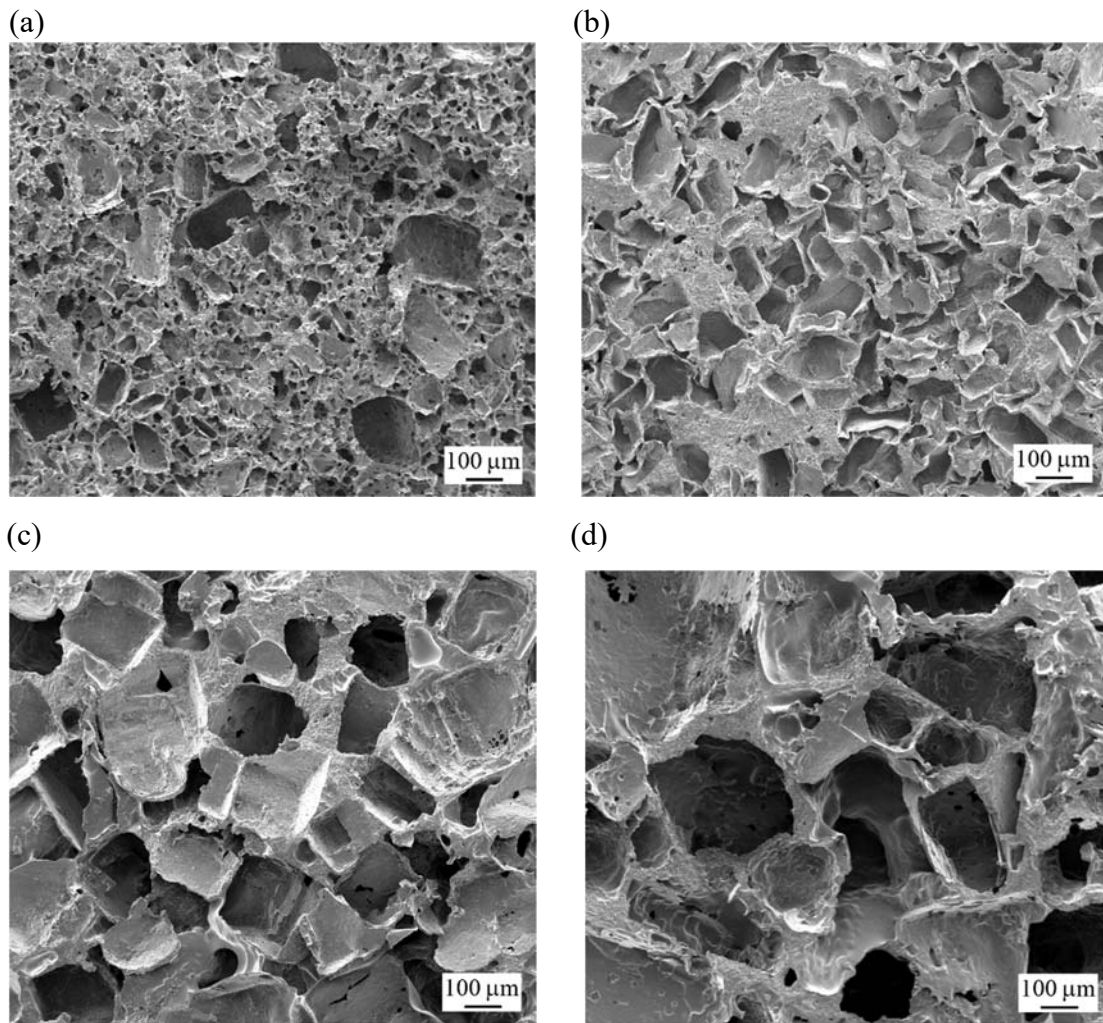


Fig. 3-13. SEM images of CMC/rubber porous composites: (a) C2-9-50, (b) C2-9-120, (c) C2-9-320, and (d) C2-9-490.

Table 3-4 Densities and porosities of CMC/rubber composites with and without pores

Sample	Diameter of NaCl particles ( $\mu\text{m}$ )	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	True density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosity (%)
C2-9	-	1.20	1.19	-
C2-9-50	50	0.31	1.25	75
C2-9-120	120	0.37	1.28	71
C2-9-320	320	0.27	1.28	79
C2-9-490	490	0.24	1.25	81

### 3.3.3 機械的・電気的特性

Fig. 3-14 に Type I 試験片の圧縮試験より導出した、多孔質複合材、気孔なしの複合材の圧縮弾性率を示す。CMC2 を 9wt% 添加した多孔質複合材 (C2-9-50、C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490) の圧縮弾性率は 0.04-0.1 MPa であり、気孔なしの複合材 (C2-9) の 2-4% となっている (Fig. 3-14 (a))。3.2 節と同様に気孔サイズの増加に伴い圧縮弾性率は減少する傾向が見られ、最大の気孔を有した多孔質複合材 (C2-9-490) の圧縮弾性率は、最小の気孔を有した多孔質複合材 (C2-9-50) の 44% となっている。また、CMC 添加量の増加に伴い圧縮弾性率は増加する傾向にあり、CMC2 を 1-11wt% 添加した多孔質複合材の圧縮弾性率は、添加なしの多孔質複合材 (M-320) の 150-450% になっている (Fig. 3-14 (b))。同じ添加率、気孔径で比較した場合には VGCF の添加効果が一番大きく、VGCF を 5wt% 添加した直径 320  $\mu\text{m}$  の気孔を有する多孔質複合材 (V-5-320) の圧縮弾性率は、フィラー添加なしの多孔質複合材 (M-320) と比較し 750% 高い値になっていた。Fig. 3-14 (c) から、各フィラーの圧縮弾性率を増加させる効果を比較した場合には、CMC1 < CMC2 < CMC3 < KB < VGCF の順になることがわかる。

Fig. 3-15 に Type I 試験片の測定結果から導出した、各フィラーの添加率と無負荷時の複合材の電気抵抗率の関係を示す。ここで CMC1 を 8wt%、CMC2 を 5wt%、CMC3 を 3wt%、VGCF を 1wt% 添加した多孔質複合材では、電気抵抗がマルチメータの測定上限 (500M $\Omega$ ) 以上であったため、これ以下の添加率の複合材の結果はこの図から除外している。全ての複合材においてフィラー添加率の増加に伴い、電気抵抗率が減少していることがわかる。添加するフィラーの種類によって、電気抵抗率を減少させる効果は異なっており、例えば KB は 2wt% の添加で電気抵抗率が  $3 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  に達するのに対し、CMC1 ではこの電気抵抗率に達するためには 12wt% の添加が必要となっている。各フィラーの電気抵抗率を減少させる効果の高さを比較した場合には、CMC1 < CMC2 < CMC3 < VGCF < KB の順になっている。一方、同じ CMC2 添加率 (9wt%) の多孔質複合材、気孔なしの複合材を比較した場合には、どれも電気抵抗率が  $1 \times 10^4 - 5 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  の範囲に収まっている。これは複合材の電気抵抗率はフィラーの添加量と種類に依存し、気孔の有無やサイズにはあまり影響を受けないことを示している。

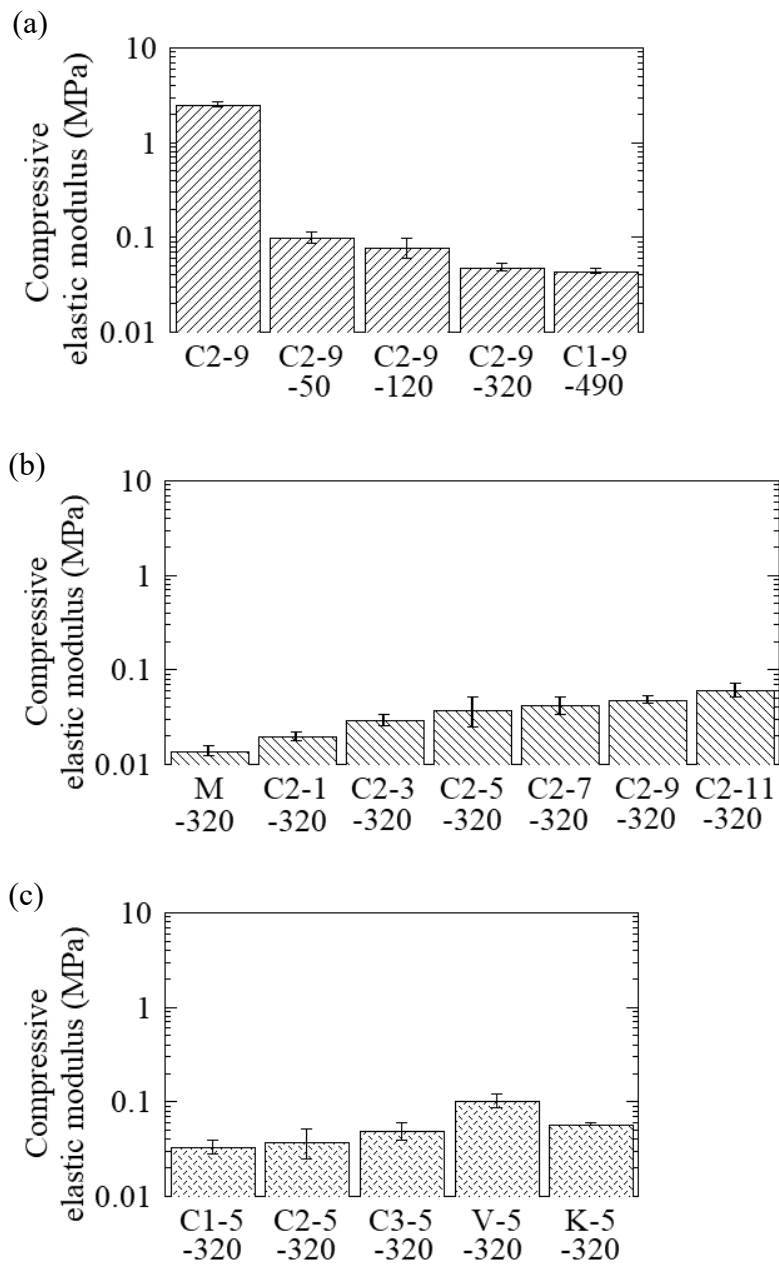


Fig. 3-14. Compressive elastic moduli of composites with and without pores (error bars represent standard deviation): (a) CMC/rubber composites, (b) porous composites including 0-11 wt% of CMCs, and (c) porous composites including 5 wt% of carbon fillers.

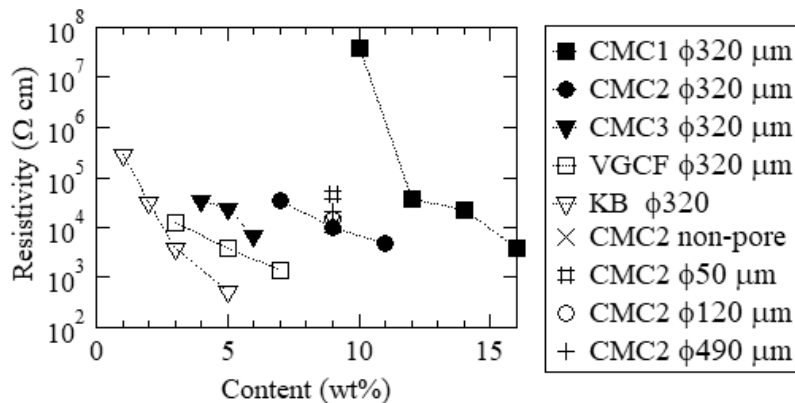


Fig. 3-15. Effects of filler content on resistivity in composites.

### 3.3.4 ひずみセンサ材料としての特性

Fig. 3-16 に CMC2 を 9wt% 添加した多孔質複合材、気孔なしの複合材を、Type I-1 の方式 (Fig. 3-12 (a)) で圧縮した際の電気抵抗率変化を示す。これらの複合材はすべて圧縮率の増加に伴い電気抵抗率が単調に増加しており、2.3 節で述べたような CMC 自身の変形に伴う電気抵抗増加が影響を与えたと考えられる。気孔なしの複合材 (C2-9) は圧縮率が 0-20% の領域で電気抵抗率が  $10^4 \Omega \text{ cm}$  から  $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$  まで急激に上昇している。一方、多孔質複合材 (C2-9-50、C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490) では、圧縮率が 80% に達するまで、気孔なしの複合材と比較すると緩やかな勾配で電気抵抗率が増加している。この電気抵抗率増加の勾配は気孔サイズが大きいほど緩やかになっており、C2-9-50、C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490 の電気抵抗率が初期値の 10 倍となるのは、それぞれ圧縮率が 38、40、64、71% の時点となっている。

Fig. 3-17 に CMC1、CMC2、CMC3、VGCF、KB を添加した多孔質複合材を、Type I-1 の方式 (Fig. 3-12 (a)) で圧縮した際の電気抵抗率変化を示す。CMC を添加した多孔質複合材は、全て圧縮率の増加に伴い電気抵抗率が増加していることがわかる。CMC のコイル長が増加するのに伴い、この圧縮率の増加に伴う電気抵抗率の増加量は減少する傾向にあり、CMC1 を添加した多孔質複合材は 80% の圧縮率で電気抵抗率が  $10^3$ - $10^5$  倍になるのに対し、CMC3 を添加した多孔質複合材では 3-40 倍にとどまっている (Fig. 3-17 (a), (c))。また、CMC 添加量が増加するのに伴い、この電気抵抗率の増加量は減少する傾向にある。例えば Fig. 3-17 (b) において、CMC2 を 7wt% 添加した多孔質複合材では圧縮率 0-80% の領域で電気抵抗率が  $10^4$  倍以上になっているのに対し、11wt% 添加した多孔質複合材では  $10^2$  倍程度にとどまっている。

CMC を添加した複合材とは異なり、VGCF を添加した複合材では圧縮率 0-20% の領域で電気抵抗率が単調に減少し、20% を超えた領域ではほとんど変化がな

くなるか、やや増加している (Fig. 3-17 (d))。また、KB を添加した複合材では圧縮率が 80% に達するまで電気抵抗率は単調に減少している (Fig. 3-17 (e))。この複合材では KB の添加率にかかわらず、圧縮率が 0-80% の範囲で電気抵抗率は無負荷時の 10% 程度まで減少している。

Fig. 3-18 に CMC 複合材 (C2-9-320)、KB 複合材 (K-2-320) を Type I-2 の方式 (Fig. 3-12 (b)) で圧縮した際の電気抵抗変化を示す。圧縮率 0-80% の領域において、CMC 複合材の電気抵抗は  $10^3$  倍程度まで増加し、KB 複合材の電気抵抗は 20% 程度まで減少している。これらのことから、Type I-2 方式においても Type I-1 方式での測定と同じ傾向で電気抵抗が変化することがわかる。

Fig. 3-19 に CMC 複合材 (C2-9-320)、KB 複合材 (K-2-320) の Type II 試験片での圧縮に伴う電気抵抗変化を示す。CMC 複合材においては Type II-1 方式の測定 (Fig. 3-12 (c)) では圧縮に伴い電気抵抗が増加しているが (Fig. 3-19 (a))、Type II-2 方式の測定 (Fig. 3-12 (d)) では電気抵抗がほとんど変化していないことがわかる (Fig. 3-19 (c))。圧縮面積が増加するのに伴い電気抵抗の増加量は大きくなる傾向にあり、Type II-1 方式の測定では 5 mm × 5 mm、10 mm × 10 mm、15 mm × 15 mm の圧縮子を用いて試験を行った際に、圧縮率 80% で電気抵抗はそれぞれ無負荷時の 2、10、 $10^3$  倍まで増加している。

一方、KB 複合材は CMC 複合材とは異なる電気抵抗変化の傾向を示しており、Type II-1 方式の測定 (Fig. 3-12 (c)) では圧縮に伴い電気抵抗はほとんど変化しないが (Fig. 3-19 (b))、Type II-2 方式の測定 (Fig. 3-12 (d)) では電気抵抗が減少している (Fig. 3-19 (d))。CMC 複合材の場合と同様に、この電気抵抗の減少量は圧縮面積が増加するのに伴い増加する傾向にあり、Type II-2 方式の測定で 5 mm × 5 mm、10 mm × 10 mm、15 mm × 15 mm の圧縮子を用いて試験を行った際には、圧縮率 80% で電気抵抗はそれぞれ無負荷時の 70、33、22% まで減少している。

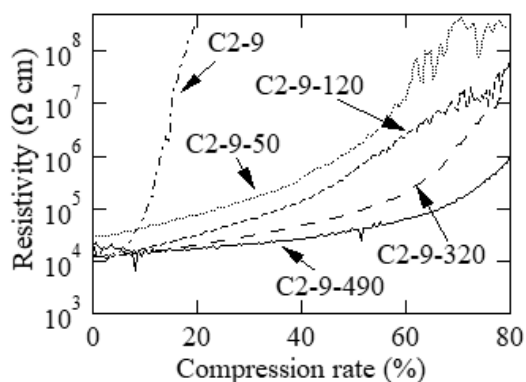


Fig. 3-16. Resistivity changes of CMC2/rubber composites (Type I-1) under compression.

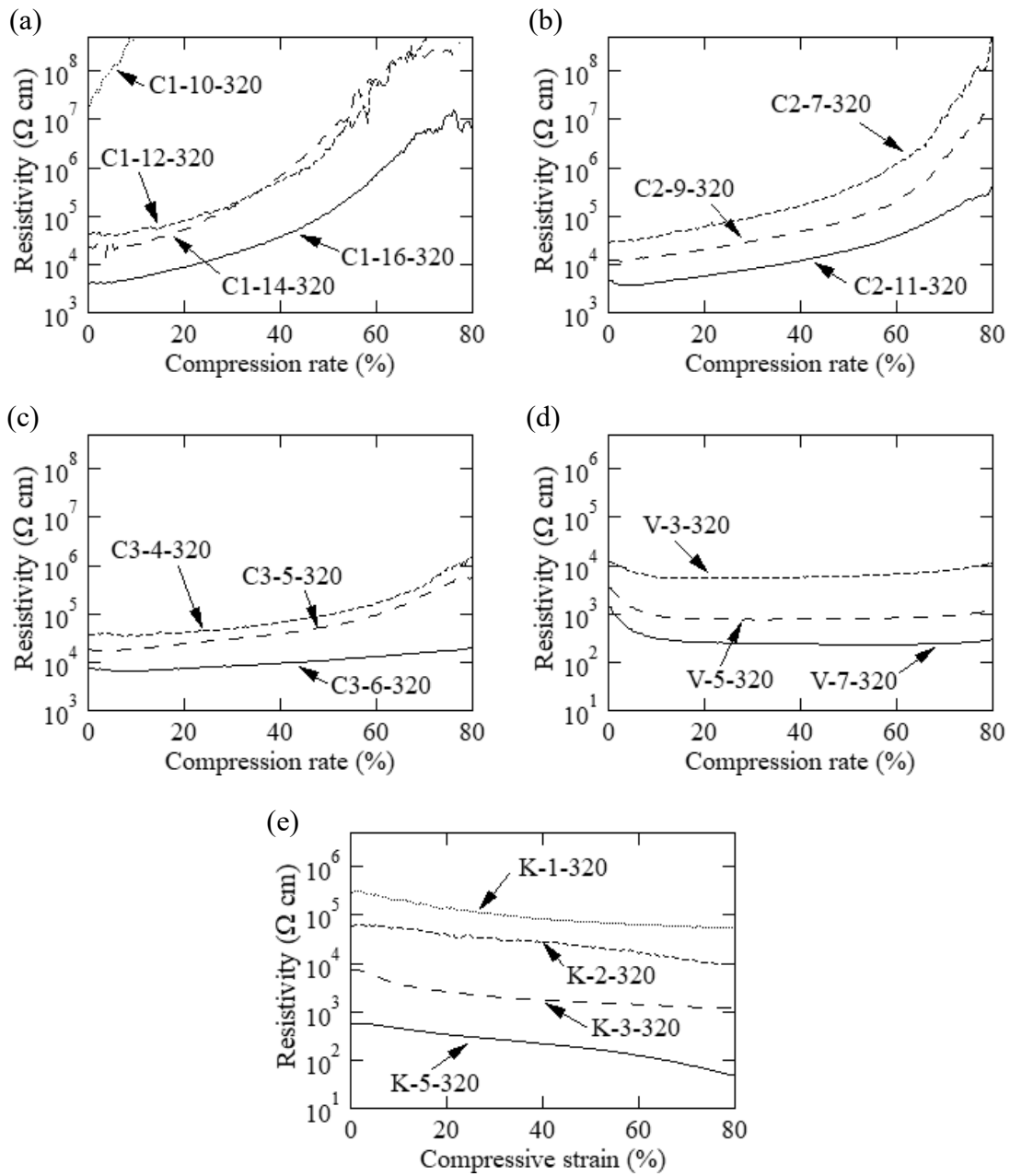


Fig. 3-17. Resistivity changes under compression of composites (Type I-1) with 320 mm pores including (a) CMC1, (b) CMC2, (c) CMC3, (d) VGCF, and (e) KB.

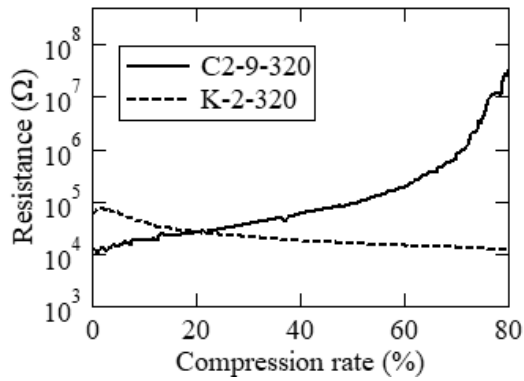


Fig. 3-18. Resistance changes of porous composites (Type I-2) under compression.

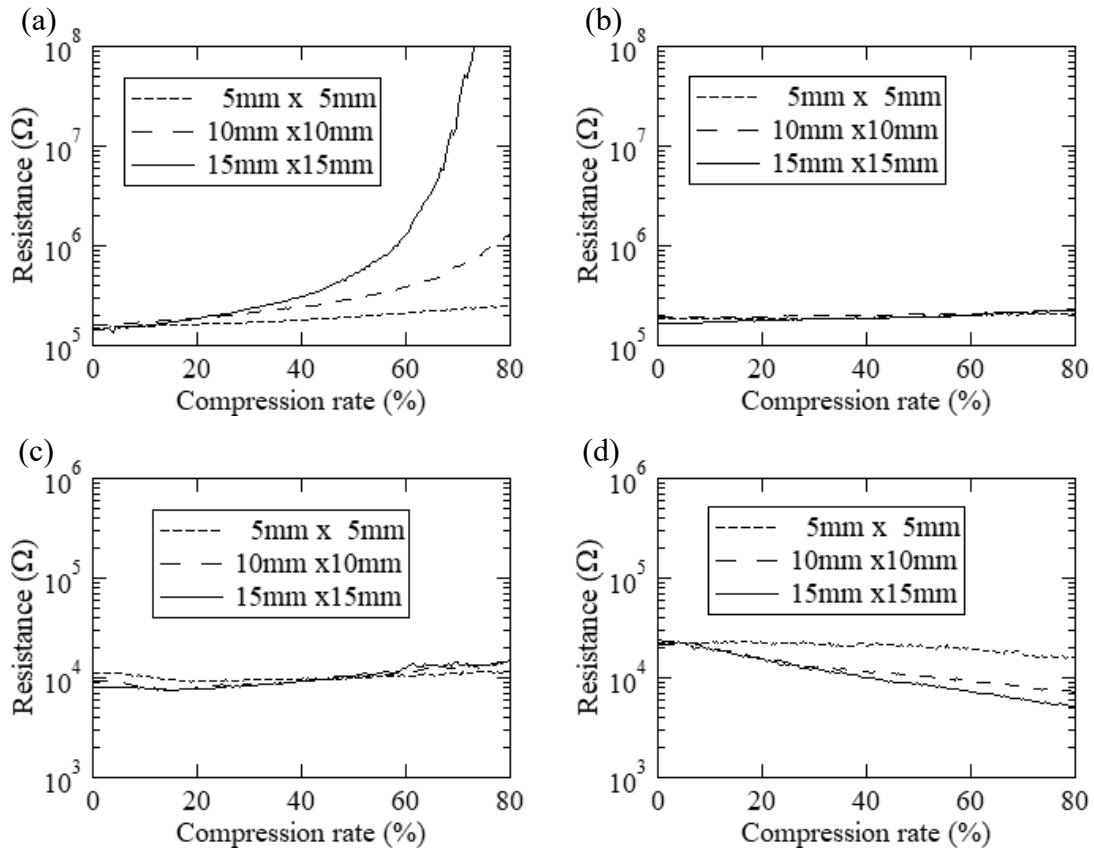


Fig. 3-19. Resistance changes of porous composites under compression: (a) C2-9-320 Type II-1 (b) K-2-320 Type II-1, (c) C2-9-320 Type II-2, and (d) K-2-320 Type II-2.

### 3.3.5 考察

スペーサー法により作製される多孔質複合材においては、基本的には用いた NaCl 粒子とほぼ同じサイズの気孔が導入される。しかし、本節の研究では、Fig. 3-13 (a)に示したように 50  $\mu\text{m}$  の NaCl 粒子から作製した複合材 (C2-9-50) においては、直径が 300  $\mu\text{m}$  に達するいくつかの大きな気孔が見られた。これは、一部の NaCl 粒子が作製過程において凝集したためではないかと考えられる。この多孔質複合材に一部混入した大きいサイズの気孔は、嵩密度や気孔率の値に影響を与えている。本法で作製される複合材では気孔径の小さいスペーサー粒子から作製される複合材は、嵩密度が高く、気孔率が低くなる傾向にあったが(前節参照)、本節においては Table 3-4 に見られるように、50  $\mu\text{m}$  の NaCl 粒子から作製した C2-9-50 は、120  $\mu\text{m}$  の NaCl 粒子から作製した C2-9-120 よりも、嵩密度が低く、気孔率が高くなっている。一方、真密度については、前節と同様に多孔質複合材は気孔なしの複合材と比較して高くなる傾向にあり、成形後も一部の塩化ナトリウムが残存していることが推測される。前節と同様の手法でこの残存する塩化ナトリウム粒子の割合を計算すると C2-9-50、C2-9-120、C2-9-320、C2-9-490 において、それぞれ 7.1、10.2、10.2、7.1 vol%となっていた。このことから、用いる NaCl 粒子のサイズは、成形後に残存する NaCl の量にあまり影響を与えていないことがわかった。

圧縮弾性率に関しては、前節と同様に気孔の導入に伴い 1/10-1/100 程度にまで減少している (Fig. 3-14 (a))。フィラーの種類も圧縮弾性率に影響を与えており、同じ添加量で比較すると CMC の添加は VGCF や KB と比較し圧縮弾性率に与える影響が少ない (Fig. 3-14 (c))。これは 2.1 節でも述べたように樹脂内でバネのように変形するため CMC の実質的なヤング率は数 10 MPa 程度であり、VGCF ( $10^5$  MPa 以上) 等と比較すると、かなり低い値となるためではないかと考えられる。

Fig. 3-15 に見られるように、導入する気孔のサイズは複合材の電気抵抗率にはあまり影響を与えていないが、フィラーのサイズや種類は大きく影響を与えている。一般には、アスペクト比が高くサイズの小さなフィラーほど導電パスを形成しやすいため、少量の添加でも複合材の電気抵抗率を減少させる効果が高いとされている<sup>3-6)</sup>。本節においても、同じ添加量であればアスペクト比が高い CMC3 を添加した複合材は、アスペクト比が低い CMC1 を添加した複合材よりも電気抵抗率が低くなっている。また、CMC よりもアスペクト比が高くサイズの小さい VGCF では、より少量の添加で複合材の電気抵抗率を減少させている。しかし、KB を添加した複合材に関しては、アスペクト比が VGCF の 1/100 程度であるにもかかわらず、VGCF よりも複合材の電気抵抗率を減少させる効果が大きい。これは KB が VGCF よりもサイズが 3 オーダーほど小さいこと、中



空シェル形状のため実質的な添加量が多くなることによるものと考えられる。

3.2 節における KB を添加した多孔質複合材では、圧縮された際に電気抵抗率が減少しており、本節においても VGCF および KB を添加した複合材には、これと同じ傾向が表れていた (Fig. 3-17 (d), (e))。しかし、CMC を添加した複合材においては、電極配置にかかわらず、圧縮率の増加に伴い電気抵抗率は単調に増加していた (Fig. 3-16, 3-18)。この電気抵抗率の増加には 2.2 節と同様に CMC 自身の曲げ変形や座屈変形に伴う電気抵抗増加が大きく影響していると考えられる。Fig. 3-16 に見られるように、CMC を添加した多孔質複合材の電気抵抗率増加は気孔なしの複合材と比較すると、緩やかに広い圧縮率の領域において起こっている。この違いには多孔質複合材の内部の応力集中が関係しているのではないかと考えられる。多孔質複合材において低い圧縮率では、応力は気孔の側面に集中するため、この付近に存在する CMC のみを変形して複合材の電気抵抗率に影響を与えると考えられる (Fig. 3-20 (a))。圧縮率の増加に伴い、応力の影響下にある領域が拡張して変形する CMC の量が増加し (Fig. 3-20 (b))、気孔が完全に潰れる圧縮率 80% 付近まで、この変形する CMC の量が増加し続けて電気抵抗率増加に寄与するのではないかと考えられる (Fig. 3-20 (c))。Fig. 3-16 に見られるように気孔径の小さい多孔質複合材ほど、電気抵抗率が早く増加する理由には、気孔径の小さい多孔質複合材は気孔率も低いいため (Table 3-4)、低い圧縮率で気孔が潰れ圧縮応力が樹脂全体に伝播していくためではないかと考えられる。

CMC の添加量や長さも複合材の圧縮に伴う電気抵抗率変化に影響を与えている。Fig. 3-17 (a)-(c) に見られるように、圧縮に伴う電気抵抗率の増加量は、CMC 添加量の増加に伴い減少する傾向がある。これは CMC 添加量が高い複合材では、密で安定性の高い導電ネットワークが形成されるためと考えられる。一方、長いコイル長の CMC (CMC3) を添加した複合材では、短いコイル長の CMC (CMC1) を添加した複合材よりも、圧縮に伴う電気抵抗率の増加量が少なくなっている。これには CMC の分散が影響していると考えられる。2.2 節で述べたように長い CMC は分散性に乏しいため、狭い領域で絡み合い、圧縮時にも変化しにくい導電ネットワークを形成するのではないかと考えられる。

圧縮変形した際に、CMC を添加した多孔質複合材では電気抵抗率が増加し、KB を添加した多孔質複合材では減少する。このような異なる両者の特徴は、測定方式を変化させた場合のセンシング特性にも表れている。すなわち、CMC を添加した多孔質複合材では Type II-1 の場合に、KB を添加した多孔質複合材では Type II-2 の場合に、それぞれセンシング特性が高く表れている (Fig. 3-19)。これらの結果は、各複合材を単純化して置き換えた等価回路を用いることで説明ができる。15 mm × 15 mm の圧縮子が用いられる場合、Type II-1 お

よび Type II-2 における複合材は、単純化すると Fig. 3-21 (a), (b) のようにして直列、並列接続された抵抗に置き換えることができる。ここで  $R_1$  と  $R_2$  は圧縮されない領域の複合材であるため、変化しない電気抵抗で表されており、 $R_V$  は圧縮される領域の複合材であるため、可変抵抗で表されている。この単純化した等価回路に基づいて Type II-1 および Type II-2 の複合材の全体の電気抵抗  $R_{Total}$  を計算する場合には、以下の式(3-2)、式(3-3)により、それぞれ求めることができる。

$$R_{Total} = R_1 + R_V + R_2 \quad (3-2)$$

$$1/R_{Total} = 1/R_1 + 1/R_V + 1/R_2 \quad (3-3)$$

これらが圧縮される場合には、可変抵抗  $R_V$  は Type I-2 測定方式 (Fig. 3-12 (b)) と同じ形で変形することになるため、Fig. 3-18 に示したように CMC 多孔質複合材における  $R_V$  は増加し、KB 多孔質複合材における  $R_V$  は減少すると考えられる。Fig. 3-22 に、Fig. 3-18 に示した CMC 多孔質複合材、KB 多孔質複合材の電気抵抗変化を基に、式(3-2)、式(3-3)を用いて計算した全体の電気抵抗変化と、実測値との比較を示す。これらの計算値と実測値は基本的には似た傾向を示しているといえる。誤差の原因については、圧縮子を用いて局所圧縮する際には、圧縮部以外にもいくらかの変形が生じることなどが考えられる。

一方、5 mm × 5 mm や 10 mm × 10 mm の圧縮子を用いて測定を行った場合には、15 mm × 15 mm の圧縮子を用いた場合よりも電気抵抗の変化は小さかった (Fig. 3-19)。これについては、これらの圧縮子を用いた場合には、等価回路が直列および並列の抵抗の組み合わせで表現されることになり、圧縮部の可変抵抗部分が増加あるいは減少した場合にも、全体の電気抵抗変化にあまり影響を与えなくなるためと考えられる。

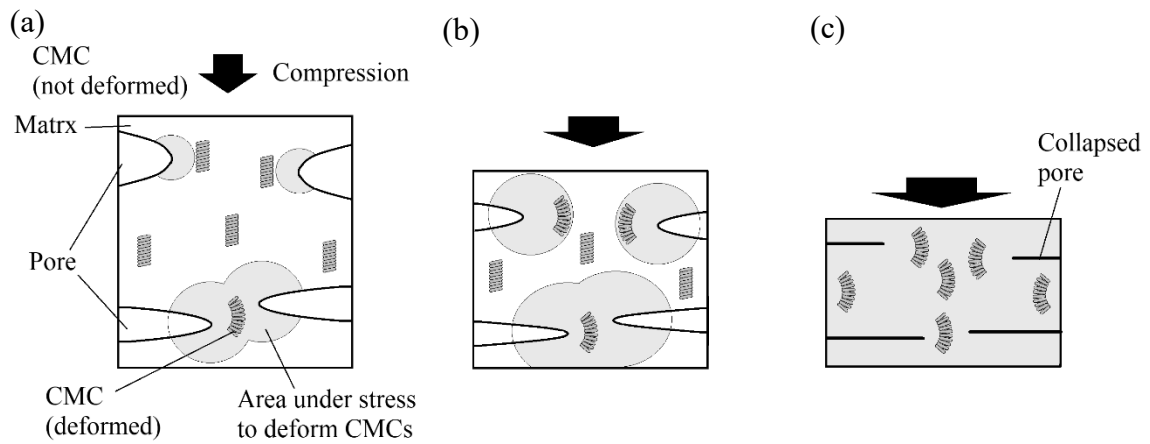


Fig. 3-20. Deformations of CMCs in porous composite at (a) low, (b) middle, and (c) high compression rate.

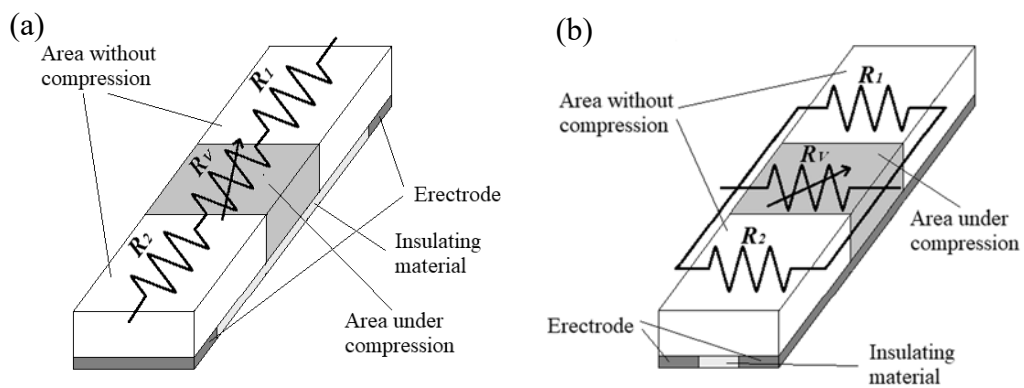


Fig. 3-21. Approximate equivalent circuits of porous composites applied compressive stress in area of 15 mm × 15 mm: (a) Type II-1 and (b) Type II-2.

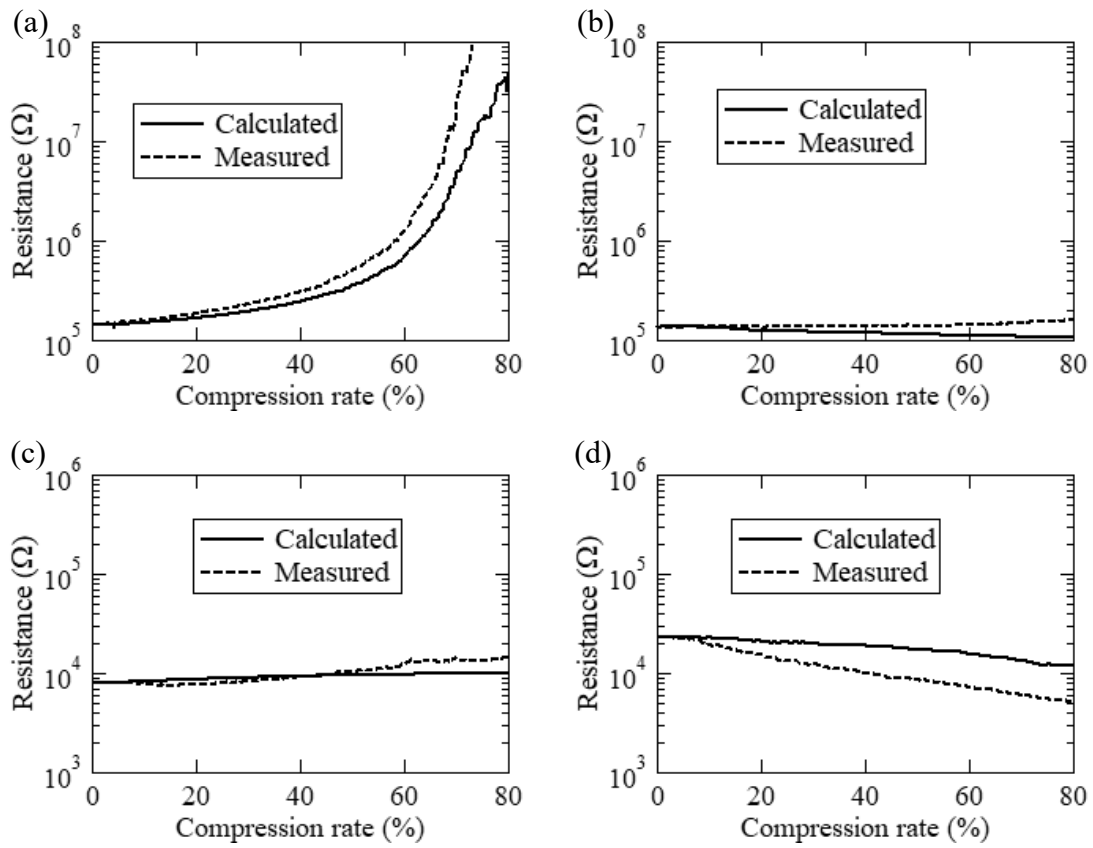


Fig. 3-22. Comparison of calculated and measured resistance changes under compression: (a) C2-9-320 Type II-1, (b) K-2-320 Type II-1, (c) C2-9-320 Type II-2, and (d) K-2-320 Type II-2.

### 3.4 結言

KB を添加した多孔質複合材を試作し、ひずみセンサ材料として利用するための検討を行った。多孔質化により圧縮弾性率は、気孔なしの複合材の 1/10-1/100 程度まで減少することがわかった。また、この多孔質複合材は圧縮率 0-80%の広い範囲で電気抵抗率が単調に減少する特性を有しており、気孔なしの複合材のセンシング範囲(0-10%程度)を大きく拡張できる可能性があることがわかった。さらに KB を添加した多孔質複合材では、繰り返し圧縮の際にも電気抵抗率変化のヒステリシスがあまり表れず、再現性のあるセンシングが行えることもわかった。このように KB 多孔質複合材からなるセンサ材料では、既存のセンサ材料にはない柔軟性を有し、大変形状態でも再現性のあるセンシングが可能となるため、極めて柔らかい材料や脆い材料などに対応できるセンサ材料として、有効に活用できる可能性がある。

一方、CMC を添加した多孔質複合材においては、圧縮率 0-80%の範囲で電気抵抗率が 1000 倍程度にまで大きく増加していた。この圧縮に伴う電気抵抗率の増加には、第 2 章でも述べた CMC の自身の変形に伴う電気抵抗の増加が大きく影響していると考えられる。CMC を添加した多孔質複合材の広い圧縮率における高いセンシング感度を利用することで、ドアの挟み込み防止センサなど、安全性が重視される部位でのひずみセンシングに応用できるのではないかと考えられる。また、KB 多孔質複合材と CMC 多孔質複合材では、圧縮ひずみに対する電気抵抗率変化の傾向が異なることから、センサ材料として利用する場合に適する電極の配置がそれぞれ異なることがわかった。こうした特性を十分に把握し活用していくことで、複合材からなるひずみセンサの設計を最適化していくものと考えられる。

これらの利点の一方で、多孔質複合材からなるひずみセンサ材料にも課題がいくつかあることがわかった。KB を添加した多孔質複合材においては、圧縮率の増加に伴って電気抵抗率の減少量が小さくなり、大変形領域でセンシング感度が低下する傾向がみられた。これは均一気孔を導入した複合材では気孔の変形が全ての領域で同じように起こり、導電パスの生成の多くが低圧縮率の領域で生じるためではないかと考えられる。また、CMC を添加した多孔質複合材では、過去のひずみ履歴により電気抵抗率が大きく変化してしまうヒステリシス特性が強く表れる傾向にあった。そのため、これを繰り返しひずみの計測に用いる場合には注意が必要となる。CMC に関しては他の汎用カーボンフィラーと比較すると合成に手間がかかることから、コスト面での課題も考えられる。

これらを解決するため、次章では KB を添加した複合材に傾斜気孔を導入し、これをひずみセンサ材料として活用していくための検討を行っていく。

## 参考文献

- 3-1) 渡辺 修三, 江村 徳昭, 植村 勝, 小坂 勇次郎, 低密度ポリエチレンのク  
リーブ特性, 東洋曹達研究報告 第14巻, (1970) 40-44.
- 3-2) L. Wang, F. Ma, Q. Shi, H. Liu, X. Wang, Study on compressive  
resistance creep and recovery of flexible pressure sensitive  
material based on carbon black filled silicone rubber composite,  
Sens Actuators A 165 (2011) 207-215.
- 3-3) M. Hakamada, Y. Asao, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda, M.  
Mabuchi, Density dependence of the compressive properties of  
porous copper over a wide density range, Acta Mater. 55 (2007)  
2291-2299.
- 3-4) L. Wang, T. Ding, P. Wang, Effects of instantaneous compression  
pressure on electrical resistance of carbon black filled silicone  
rubber composite during compressive stress relaxation, Compos Sci  
Technol 68 (2008) 3448-50.
- 3-5) A. Klyshko, M. Balucani, A. Ferrari, Mechanical strength of  
porous silicon and its possible applications, SUPERLATTICES  
MICROSTRUCT 44 (2008) 374-377.
- 3-6) O. Kanoun, A. Bouhamed, R. Ramalingame, J. Bautista-Quijano, D.  
Rajendran, A. Al-Hamry, Review on Conductive Polymer/CNTs  
Nanocomposites Based Flexible and Stretchable Strain and Pressure  
Sensors, Sensors 21 (2021) 341.

## 第4章 傾斜多孔質複合材

### 4.1 緒言

前章で述べたように、多孔質材料の弾性率は、気孔サイズや気孔率に大きく依存する。そのため、材料内部で気孔サイズや気孔率が特定方向に向かい変化する傾斜多孔質材料は、弾性率もその方向に変化する材料となる。これにより、傾斜多孔質材料では圧縮時に主な変形領域が少しずつ移動し、均一材料にはない独特な機械的特性が表れる<sup>4-1)</sup>。

傾斜多孔質材料の内部における気孔の分布状態を非破壊で観察、評価することは難しい。例えば過去に行われた傾斜多孔質セラミック材料の研究においては、傾斜構造を観察する際には材料の破断面から写真を得ており、定量的な評価を行う際には、作製時の材料の混合比から傾斜の程度を数値化している<sup>4-2)</sup>。近年は、X線CTを用いた3次元測定が有効な手段となりつつあり、本研究における傾斜多孔質複合材でもこれを用いる。X線CTではFig. 4-1に示した構成でX線を被測定物に照射し透過させて投影データを取得し、これを基にして被測定物の3次元データを獲得する<sup>4-3)</sup>。傾斜多孔質複合材のマトリックスをシリコーン樹脂とした場合には、金属やセラミック材料よりもX線の透過度が高く、また気孔とも適度なコントラストが得られることから、X線CTにより解像度の良い3次元データを得ることができる。これを処理することで傾斜多孔質複合材の内部の任意位置で気孔分布を観察することが可能となり、得られた断面像を画像解析することで傾斜構造を定量的に評価することができる。

また、傾斜多孔質材料において変形時のひずみ分布を計測する際には、デジタル画像相関法(DIC)を用いた解析が有効となる。DICでは、計測対象の表面にスペckルパターンと呼ばれるランダムな模様を塗装などで与え、Fig. 4-2のようにして変形前後の画像を解析演算することで、変位分布やひずみ分布を計測し、可視化することができる<sup>4-4)</sup>。DICによる計測では非接触で広範囲のひずみ分布を解析できるため、傾斜多孔質複合材のような非常に柔軟性が高い材料のひずみ分布を大きな視野で解析する場合には、特に適した手法といえる。

本章では最初に傾斜多孔質樹脂を作製し、これをX線CTやDICで解析することで、傾斜多孔質材料では均一材料とはどのように異なる機械的特性が発現するのかを調べる。その後、傾斜多孔質複合材を作製し、均一な気孔を有する複合材と比較を行いながら、これをひずみセンサ材料として用いた場合の特性について評価を行う。

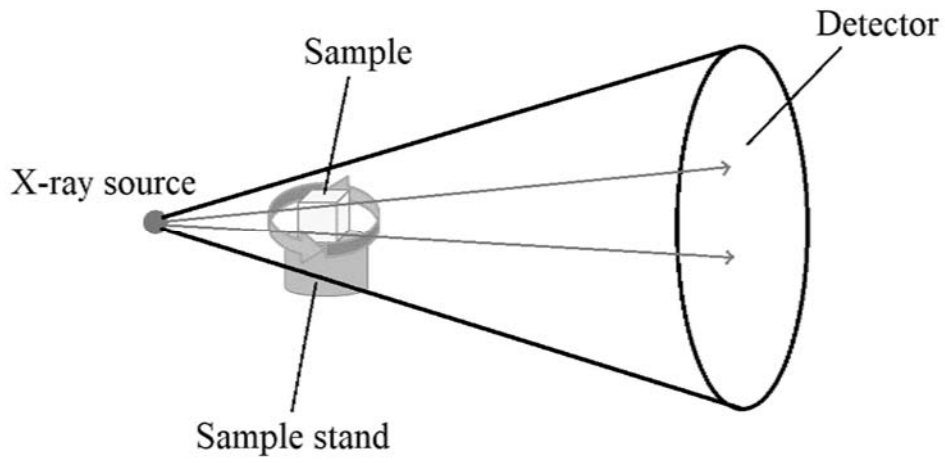


Fig. 4-1. System configuration of X-ray CT.

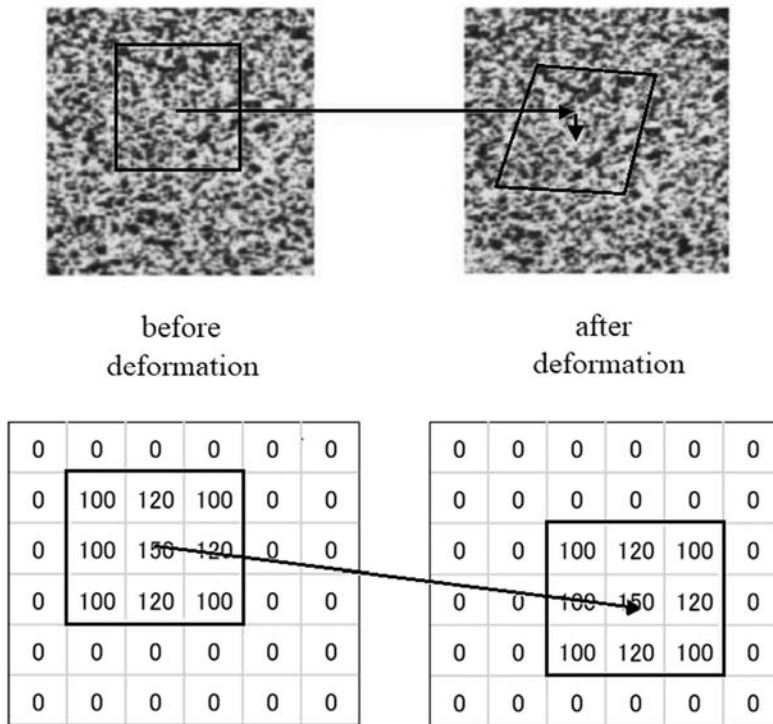


Fig. 4-2. Strain distribution measurement based on DIC method.



## 4.2 傾斜多孔質樹脂の機械的特性

### 4.2.1 実験方法

マトリックスには密度が  $0.98 \text{ g/cm}^3$  でプレポリマーの粘度が低いシリコーン樹脂 (KE-108、信越シリコーン) を用いた。気孔を付与するためのスパーサー粒子には、面積平均径が 70、230、390、610  $\mu\text{m}$  の NaCl 粒子を用いた。これらの粒子のプレポリマー中における沈降速度を安定させるため、溶媒としてヘキサンを用いてプレポリマーの粘度をさらに減少させた。

プレポリマーと Table 4-1 に示す NaCl 粒子、およびプレポリマーの 150vol% のヘキサンを混合して放置し、NaCl 粒子を沈殿させた。これらが硬化した後に組成が不安定となる上下の層を取り除いて  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の立方体形状に加工し、水洗して内部の NaCl 粒子を溶出・除去することで、目的とする多孔質樹脂を得た。混合時にサイズの異なる大小 2 種類の NaCl 粒子を用いたサンプル (N70-N610、N230-N610、N390-N610) においては、プレポリマー内において上側に小さい粒子、下側に大きい粒子がそれぞれ多く沈殿するため、傾斜多孔質樹脂が得られる。一方、混合時に 1 種類の NaCl 粒子を用いたサンプル (N70、N230、N390、N610) からは、比較用の均一多孔質樹脂が得られる。

第 3 章と同様の手法を用いて各サンプルの嵩密度、真密度、気孔率を測定した。また、サンプル内部の気孔分布を測定するため X 線 CT (TOSCANER-32252phd、東芝 IT コントロールシステム) を用いた計測を行った。ここで得られた断面像を画像処理ソフト (NIS-Elements、ニコンソリューションズ) で解析し、サンプル内部の気孔径、気孔率の変化を定量的に評価した。

圧縮特性を評価するため、万能材料試験機 (5582、INSTRON) を用いて速度  $5 \text{ mm/min}$  で圧縮試験を行った。ここでサンプルのひずみを測定するためソフト (VIC-2D、Correlated Solutions) を用いて DIC 解析を行った。これにより得られたひずみを用いて、各サンプルの圧縮弾性率、および圧縮応力-ひずみ曲線を計測した。DIC 解析は各サンプルにおける局所領域のひずみを評価するためにも用いた。各サンプルの解析領域を、内部の気孔分布から上中下の 3 領域に分け、それぞれの領域内のひずみを解析することで、傾斜多孔質構造が機械的特性に与える影響について検討した。

Table 4-1 Ingredients used in investigated porous silicone rubbers

Sample name	NaCl particles (small)		NaCl particles (large)	
	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Content <sup>a</sup>	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Content <sup>a</sup>
N70	70	190	-	-
N230	230	190	-	-
N390	390	190	-	-
N610	610	190	-	-
N70-N610	70	95	610	95
N230-N610	230	95	610	95
N390-N610	390	95	610	95

<sup>a</sup> Part per hundred parts of silicone-rubber by volume (vol%).

#### 4. 2. 2 傾斜多孔質構造の観察・測定

Table 4-2 に各サンプルの嵩密度、真密度、気孔率を示す。第 3 章で作製したサンプルと同様に、均一多孔質樹脂 (N70、N230、N390、N610) の嵩密度は気孔径の増加に伴い減少している。一方、傾斜多孔質樹脂においては、大小 2 種類の気孔が付与されていることから、それぞれの気孔を有する均一多孔質樹脂の中間の値になっており、例えば N70-N610 の嵩密度 ( $0.278 \text{ g/cm}^3$ ) は、N70 ( $0.315 \text{ g/cm}^3$ ) と N610 ( $0.186 \text{ g/cm}^3$ ) の中間の値となっている。真密度に関しては、均一・傾斜多孔質樹脂のいずれも  $1.03\text{--}1.05 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあり、樹脂の密度 ( $0.98 \text{ g/cm}^3$ ) と比較すると高い。このことから第 3 章と同様に各サンプルには少量の NaCl 粒子が残存していると考えられる。気孔率に関しては、均一多孔質樹脂と傾斜多孔質樹脂のどちらも、気孔サイズの増加に伴い増加する傾向となっている。

Fig. 4-3 に各サンプルを X 線 CT で解析して得た断画像を示す。1 種類のサイズの NaCl 粒子から作製された多孔質樹脂 (N70、N230、N390、N610) においては、サンプル内での位置にかかわらず、用いた NaCl 粒子と同程度のサイズの気孔が観察され (Fig. 4-3 (a)–(d))、均一気孔が導入されていることがわかる。一方、2 種類のサイズの NaCl 粒子から作製された多孔質樹脂 (N70-N610、N230-N610、N390-N610) においては、用いた NaCl 粒子に対応した大小 2 種類の気孔が導入されている (Fig. 4-3 (e)–(g))。サンプル上端からの距離の増加に伴い大径気孔の割合が増加しており、これらのサンプルには傾斜多孔質構造が付与されていることがわかる。これらのサンプルの上端と下端では気孔の比率

に違いがあり、上端においては小径気孔のみが存在しているが、サンプルの下端においては大径気孔だけではなく小径気孔も導入されている。

Fig. 4-4 (a) に X 線 CT 画像の解析により得られた各サンプルの上端からの距離に対する気孔径の変化を示す。均一多孔質樹脂 (N70、N230、N390、N610) においては、気孔径の変化は少なくほぼ一定であり、平均気孔径と偏差は N70 で  $113 \pm 16 \mu\text{m}$ 、N230 で  $142 \pm 12 \mu\text{m}$ 、N390 で  $276 \pm 13 \mu\text{m}$ 、N610 で  $495 \pm 46 \mu\text{m}$  となっている。一方、傾斜多孔質樹脂 (N70-N610、N230-N610、N390-N610) の気孔径は、上端からの距離の増加に伴い明らかに増加しており、増加率を比較すると  $\text{N390-N610} < \text{N230-N610} < \text{N70-N610}$  の順になっている。N70-N610 は上端からの距離 3-6 mm の狭い領域で気孔径が 3.3 倍に増加しているが、N230-N610 の場合には同じ 3.3 倍の増加が 0-6 mm の領域で達成されている。N390-N610 においては気孔径の増加量はこれらより小さく、0-6 mm の領域で 30% の増加にとどまっている。

続いて、多孔質樹脂の上端からの距離に対する気孔率の変化を Fig. 4-4 (b) に示す。これらの気孔率の平均は Table 4-2 に示した嵩密度、真密度から算出した気孔率と比較すると 11-14% 低いが、この理由については後に考察を行う。気孔径の変化が大きい多孔質樹脂においては、気孔率の変化も大きく表れる傾向にある。例えば N70-N610 は、上端からの距離 3 mm 以下の領域においては N70 とほぼ同程度の気孔率だが、3-6 mm の領域で気孔率が大きく増加し、上端からの距離が 6 mm 以上の領域においては N70 よりも気孔率が 12% 高くなり、N610 に近い水準になっている。

Table 4-2 Densities and porosities of porous silicone rubbers

Sample	Bulk density ( $\text{g/cm}^3$ )	True density ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosity (%)
N70	0.315	1.03	69.4
N230	0.283	1.05	73.0
N390	0.245	1.05	76.7
N610	0.186	1.03	81.9
N70-N610	0.278	1.05	73.5
N230-N610	0.239	1.04	77.0
N390-N610	0.227	1.04	78.2

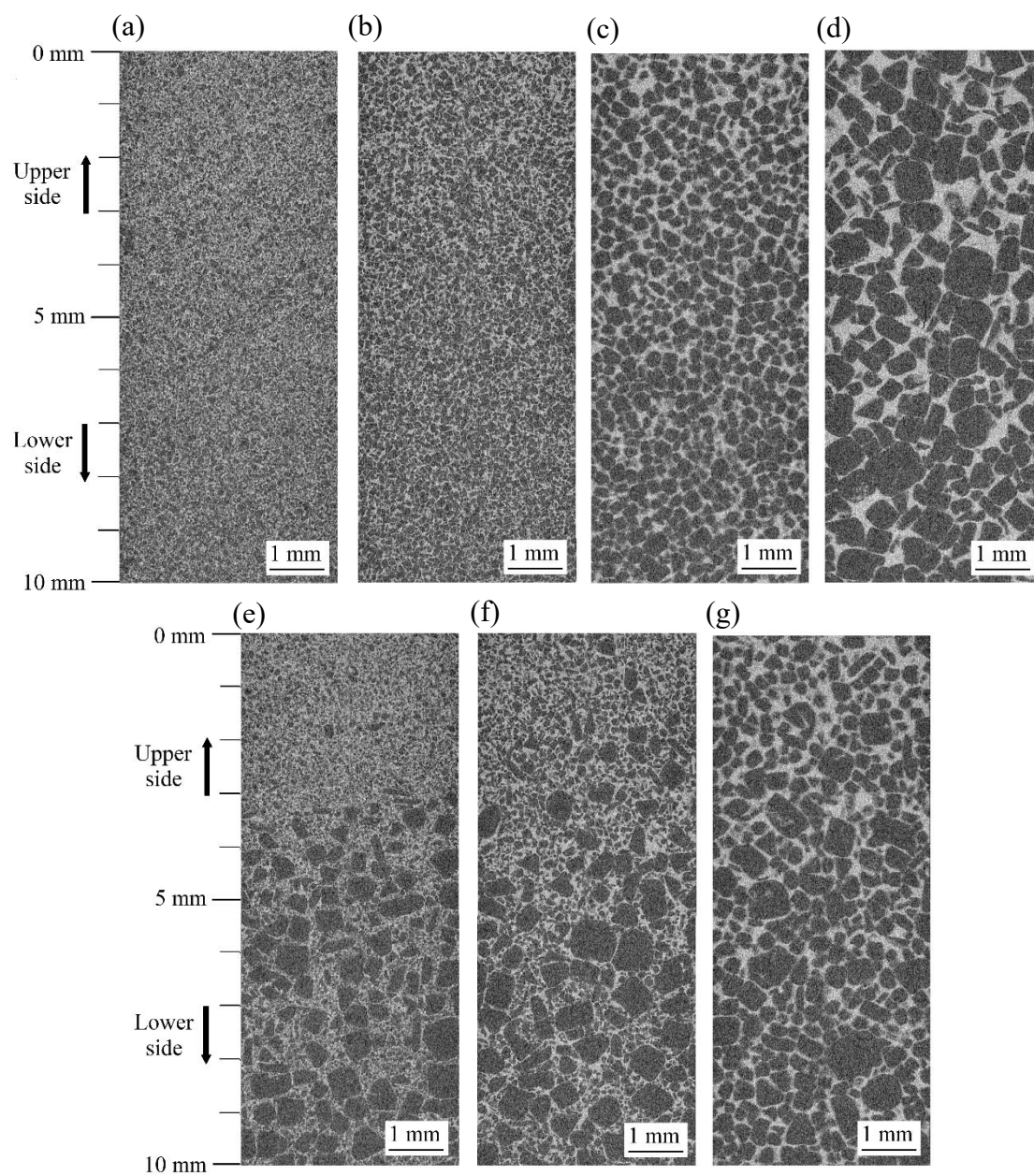


Fig. 4-3. X-ray CT images of porous silicone rubbers: (a) N70, (b) N230, (c) N390, (d) N610, (e) N70-N610, (f) N230-N610, and (g) N390-N610.

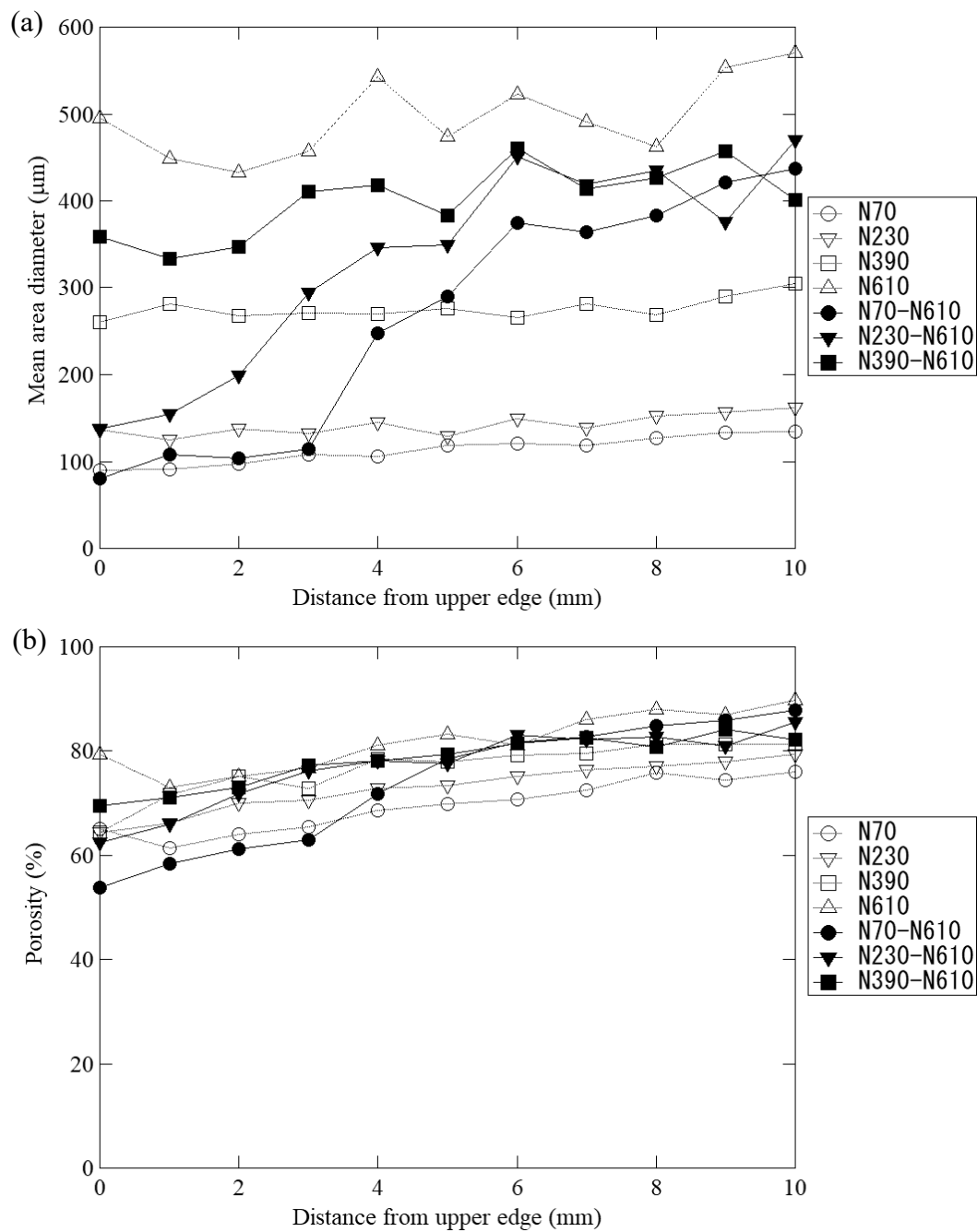


Fig. 4-4. Changes in (a) mean area diameter of pores and (b) porosity as a function of distance from an upper edge of porous silicone rubbers.

#### 4.2.3 機械的特性の評価

Fig. 4-5 に各サンプルの圧縮弾性率を示す。3章における結果と同様に、均一多孔質樹脂の圧縮弾性率は気孔径の増加に伴い減少する傾向にあり、N70 > N230 > N390 > N610 の順になっている。一方、傾斜多孔質樹脂(N70-N610、

N230-N610、N390-N610)においては、圧縮弾性率の差は少なく 24-27 kPa の範囲に収まっている。これらの傾斜多孔質樹脂の圧縮弾性率は、自身の有する大径気孔により強く影響を受ける傾向にあり、例えば N70-N610 の圧縮弾性率(27 kPa)は、N70(72 kPa)よりも N610(19 kPa)に近い値になっている。

Fig. 4-6 に各サンプルの圧縮応力-ひずみ曲線を示す。ここで、ひずみには DIC で解析した全領域の平均ひずみ(Average strain)を用いた。均一多孔質樹脂の高ひずみ領域における圧縮応力は、先に述べた圧縮弾性率と同様に、気孔径の増加に伴い減少する傾向にある。例えば平均ひずみ 50%の時点で比較すると、N610 の圧縮応力は N70、N230、N390 の 10、29、46%になっている。一方、傾斜多孔質樹脂においては、均一多孔質樹脂とは異なる特徴的な応力-ひずみ曲線が見られる。N70-N610 は平均ひずみ 40%以下の領域においては N390 とほぼ同様の挙動となっているが、これを越えた領域において圧縮応力が著しく増加している。具体的には、平均ひずみ 40-60%の領域において N390 の圧縮応力は 15 kPa 増加しているのに対し、N70-N610 の圧縮応力は 33 kPa 増加している。このような高ひずみ領域における急な圧縮応力の増加は、N70-N610 ほどは明確でないが、N230-N610 においてもわずかに見られる。しかし、N390-N610 にはこのような傾向はほぼ見られず、均一多孔質樹脂と似た傾向の応力-ひずみ曲線となっている。

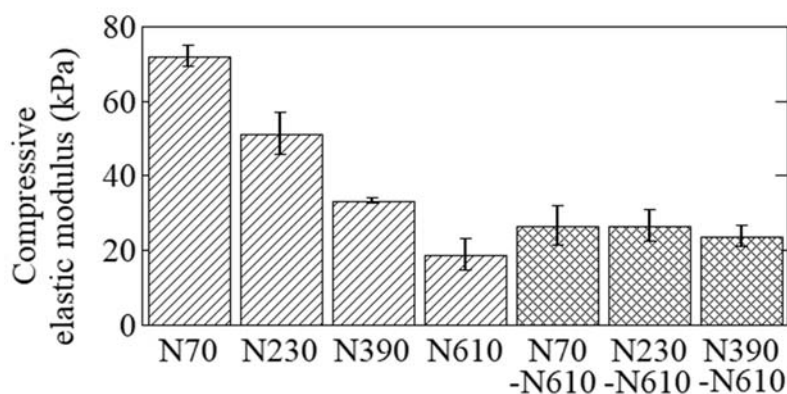


Fig. 4-5. Compressive elastic moduli of porous silicone rubbers (error bars represent standard deviations).

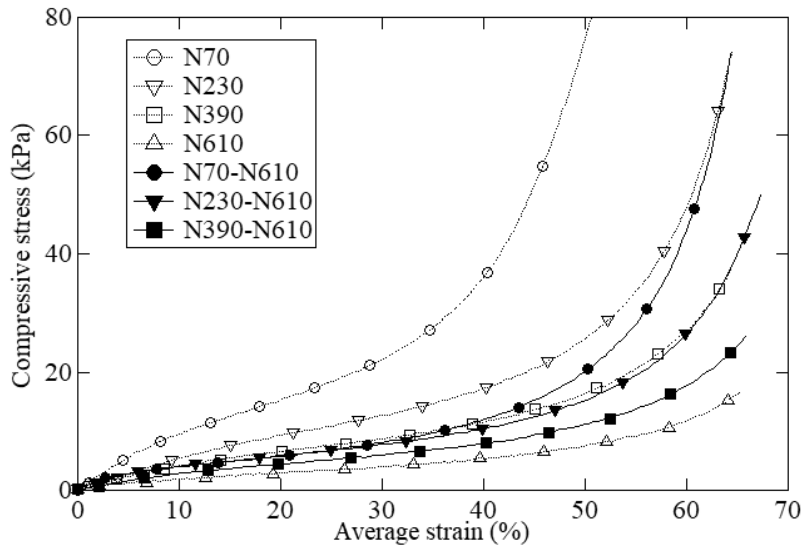


Fig. 4-6. Stress-strain curves of porous silicone rubbers under compression.

#### 4. 2. 4 デジタル画像相関法によるひずみ解析

Fig. 4-7 に DIC で解析した平均ひずみ 20%、35%、50%の時点での均一多孔質樹脂、傾斜多孔質樹脂のひずみ分布を示す。均一多孔質樹脂 (N70、N230、N390、N610) のひずみは上端、下端を除き、ほぼ均等に分布していることがわかる。多孔質材料においてはこれらの端部は構造的に弱くなるため、ひずみが大きくなる。

一方、傾斜多孔質樹脂 (N70-N610、N230-N610、N390-N610) においては、上端からの距離が遠いほどひずみが増加している。N70-N610 は平均ひずみが 20%、35%、50%の時点において、下端付近のひずみは  $58 \pm 13\%$ 、 $76 \pm 8\%$ 、 $86 \pm 6\%$  となっており、局所的に大きなひずみが発生していることがわかる。一方、上端付近のひずみは  $7 \pm 3\%$ 、 $12 \pm 6\%$ 、 $23 \pm 10\%$  であるため、ひずみの差が大きいことがわかる。また、N230-N610、N390-N610 においてもこれと同様に、上端からの距離が遠いほどひずみが増加していることがわかる。

Fig. 4-4 で見られたように、N70-N610 の気孔組成はサンプルの上端からの距離に依存して大きく変化している。領域に分けて変化量を比較してみると、上端からの距離が 3-6 mm の領域において気孔径、気孔率は共に大きく変化しており、その他の領域においては変化量が小さいことがわかる。そこで N70-N610 における解析領域を、上端からの距離に従い、上部 (0-3 mm)、中部 (3-6 mm)、下部 (6-10 mm) の 3 つの部位に分割し (Fig. 4-8)、DIC によるひずみ解析をより詳細に行った。

Fig. 4-9 に傾斜多孔質樹脂 N70-N610 の上部、中部、下部における応力-ひ

ずみ曲線を、均一多孔質樹脂 N70、N610 と比較した結果を示す。N70-N610 では解析する部位により応力-ひずみ特性が大きく異なっており、例えばひずみ 35 %で上部の圧縮応力が 32 kPa となるのに対し、中部および下部の圧縮応力は 10 kPa、5 kPa となる。また N70-N610 の上部、下部は、均一多孔質樹脂の N70、N610 とそれぞれ似た応力-ひずみ曲線となっている。

Fig. 4-10 に N70-N610、N230-N610、N390-N610 における、平均ひずみの増加に伴う上部、中部、下部のひずみの変化を示す。N70-N610 と N230-N610 ではどの平均ひずみで比較しても 3 つの部位のひずみの値は上部 < 中部 < 下部の順になっている (Fig. 4-10 (a), (b))。一方、N390-N610 においては上部のひずみは他の領域より明確に小さいが、中部と下部のひずみはほぼ同じような値になっている (Fig. 4-10 (c))。これらの各部位におけるひずみ変化をより詳細に検討するため、Fig. 4-10 の曲線を時間微分した結果を Fig. 4-11 に示す。N70-N610 の最初の平均ひずみ 0-27%の領域 (first) においては、3 つの部位のうち下部のひずみ変化が最も大きく、続く平均ひずみ 27-47% (second)、47%以上の領域 (third) においては中部、上部のひずみ変化がそれぞれ最も大きくなっていることがわかる (Fig. 4-11 (a))。この傾向は N230-N610 においてもほぼ同様に見られるが、N390-N610 においては各部位の差が小さくなっている。



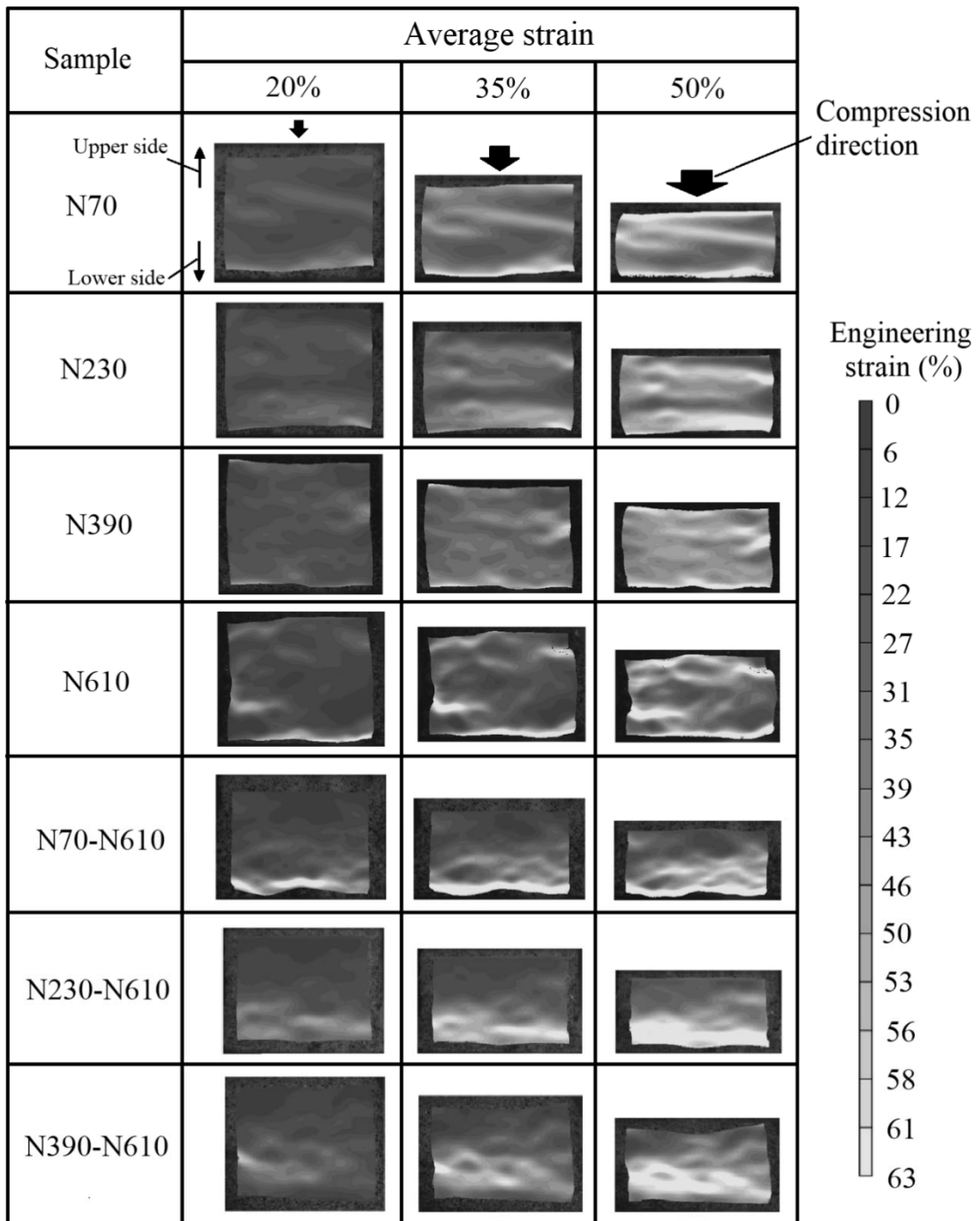


Fig. 4-7. Local strain distributions of porous silicone rubbers at average strain of 20, 35, and 50%.

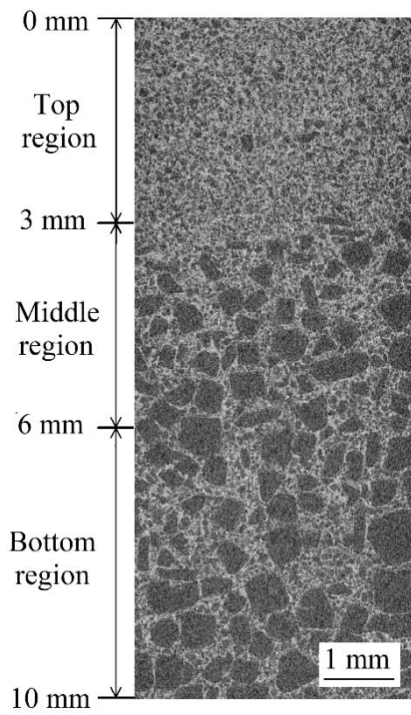


Fig. 4-8. Division of analyzed area in N70-N610.

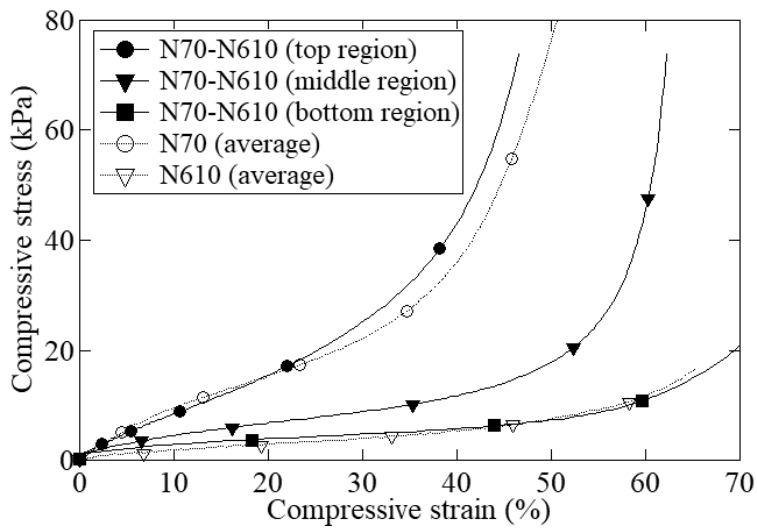


Fig. 4-9. Compressive stress-strain curves of top, middle, and bottom regions in N70-N610 compared with those of N70 and N610.

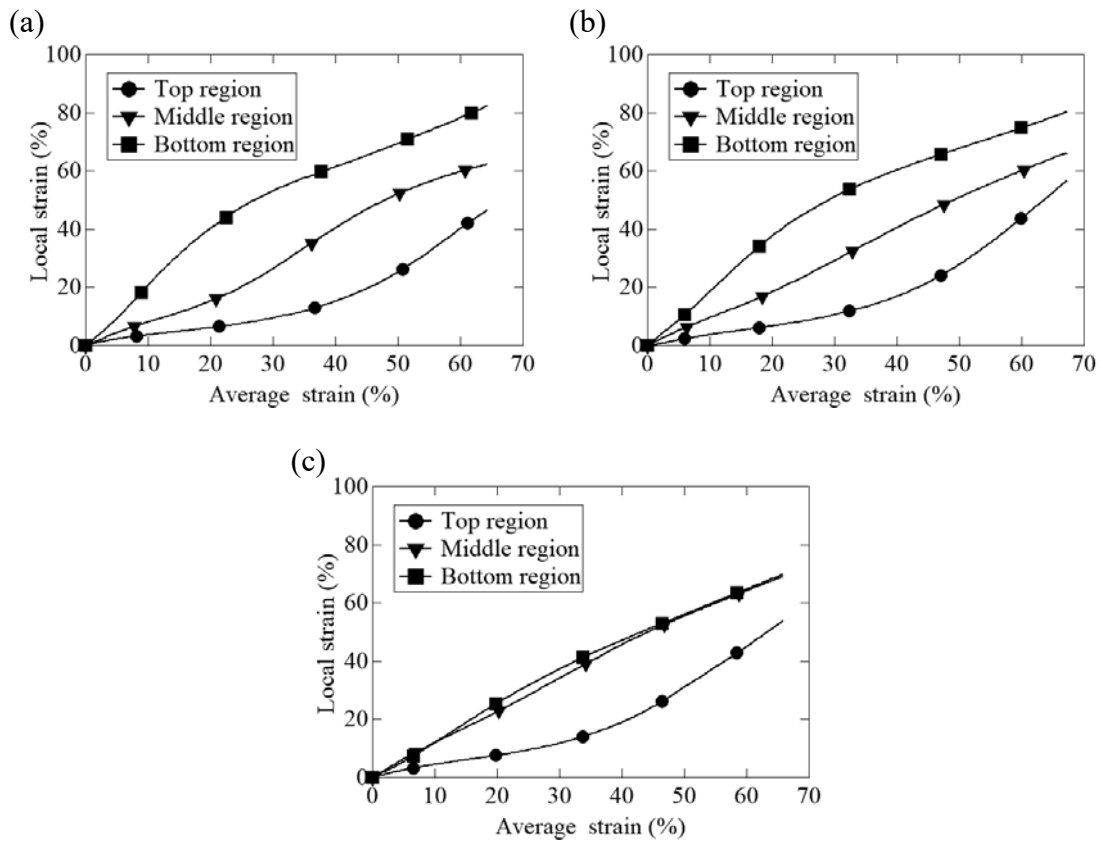


Fig. 4-10. Changes in local strains in the top, middle, and bottom regions as a function of the average strain in (a) N70-N610, (b) N230-N610, and (c) N390-N610.

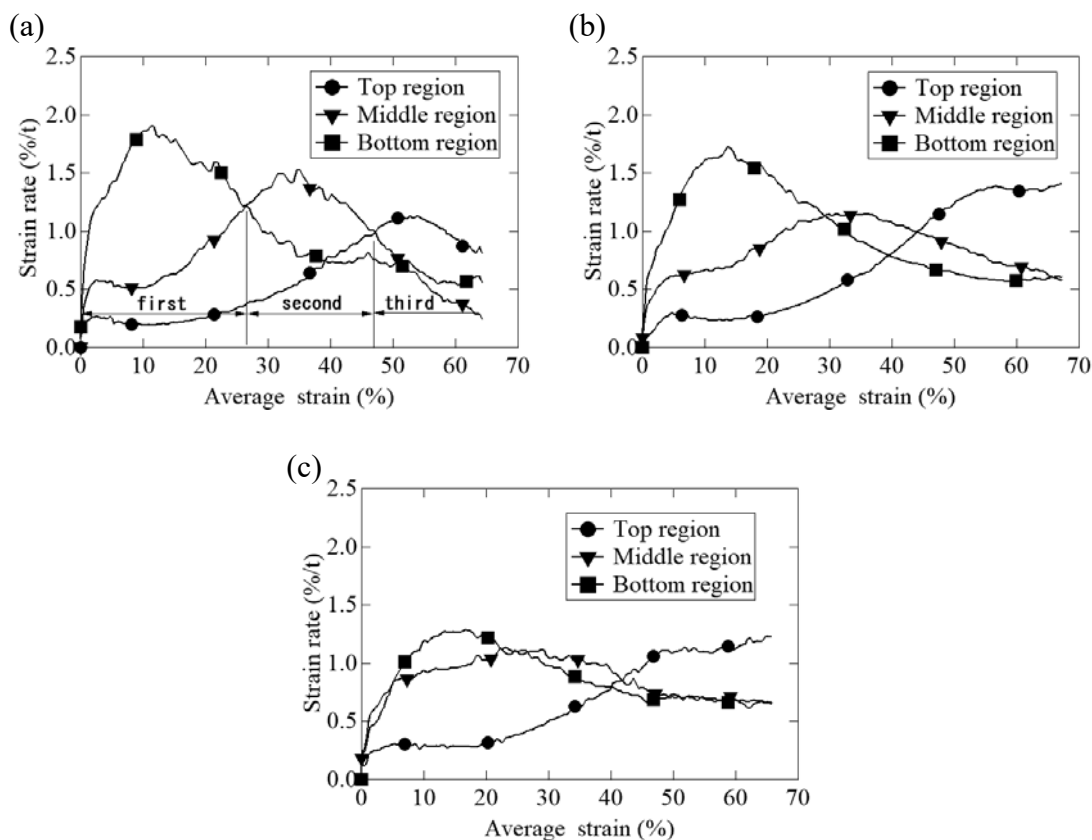


Fig. 4-11. Changes in the strain rates in the top, middle, and bottom regions as a function of the average strain in (a) N70-N610, (b) N230-N610, and (c) N390-N610.

#### 4.2.5 考察

Fig. 4-3、4-4 で示したように、傾斜多孔質樹脂における気孔径・気孔率の変化の勾配は、スペーサーとなる NaCl 粒子のサイズの差に大きく影響を受けている。これはプレポリマー内における NaCl 粒子の沈降速度の差が原因と考えられる。第 1 章で述べたように、サイズが大きい粒子ほどプレポリマー内で早い速度で沈降するため、N70-N610 においては大小 2 種類の NaCl 粒子の沈降速度の差が大きくなる。その結果、沈殿物(大小 2 種類の NaCl 粒子)の上側下側の組成がくっきりと分かれるようになり、これから得られる傾斜多孔質樹脂には、勾配が大きい傾斜構造が与えられたと考えられる。逆に N390-N610 では、大小 2 種類の NaCl 粒子の沈降速度の差が少ないため、勾配が小さい傾斜構造になっている。このことから、本法を用いて傾斜多孔質樹脂を作製する場合には、用いる NaCl 粒子のサイズの差により、気孔傾斜の勾配をある程度制御できるといえる。

X 線 CT 画像の解析から得られた気孔率(Fig. 4-4 (b))は、嵩密度、真密度か

ら算出した気孔率 (Table 4-2) よりも小さい。これは本測定で用いた X 線 CT の解像度の上限が 4  $\mu\text{m}/\text{voxel}$  であることが原因であると考えられる。実験で用いた NaCl 粒子の中には 4  $\mu\text{m}$  よりも小さい粒子が一部含まれており、これらから導入される気孔は本実験で用いた X 線 CT ではうまく解析できないため、気孔率が低く計測されたと推測される。

Fig. 4-3 の傾斜多孔質樹脂 (N70-N610、N230-N610、N390-N610) の X 線 CT 画像において、上端には小径気孔のみが導入されているが、下端には大径気孔だけではなく小径気孔も導入されている。これはプレポリマー内で大小の NaCl 粒子が沈降する際に、上方にある NaCl 粒子は沈降する距離が長いため、大小の粒子がしっかりと分かれてから沈殿するが、下方にある NaCl 粒子は沈降する距離が短く、大小の粒子の組成が明確に分かれる前に沈殿してしまうためと考えられる。他の自然沈降を活用した傾斜材料の研究においても、同様の傾斜構造になることが報告されている<sup>4-5)</sup>。

Fig. 4-7 で示したひずみ分布によると、傾斜多孔質樹脂では平均ひずみ 20% 以下の領域では、ひずみのほとんどが大径気孔の多い下側で生じている。このため Fig. 4-5 に示したように、傾斜多孔質樹脂の圧縮弾性率には、大径気孔部分の圧縮特性が強く表れたものと考えられる。一方、平均ひずみ 50% の時点では、傾斜多孔質樹脂の小径気孔のみを有する領域 (上側) にもひずみが大きく表れている (Fig. 4-7)。この上側領域の圧縮特性が反映され、Fig. 4-6 に示したように傾斜多孔質樹脂では高ひずみ領域において急激な圧縮応力の増加が表れたのではないかと考えられる。

Fig. 4-10 において、N70-N610 や N230-N610 ではどの平均ひずみの段階で比較しても、ひずみの大きさが上部 < 中部 < 下部の順になっているのに対し、N390-N610 では中部と下部のひずみがほぼ同じになっている。これは N70-N610 と N230-N610 では圧縮下において 3 つの領域が明確に異なるペースで変形をしたのに対し、N390-N610 では中部と下部がほぼ同じペースで変形したことを示している。Fig. 4-11 から、N70-N610 の平均ひずみ 0-27%、27-47%、47% 以上の領域において下部、中部、上部のひずみ変化がそれぞれ最大となることがわかる。これらは N70-N610 における主な変形部分が下部、中部、上部の順にシフトしていることを示している。N230-N610 においてもこれとほぼ同様の傾向が見られているが、N390-N610 においては各部位の違いが小さくなっている。このことから、N390-N610 においては N70-N610 のような変形領域のシフトが明確にはおこらず、そのため Fig. 4-6 に示したような均一多孔質樹脂に比較的近い応力-ひずみ特性を示したのではないかと考えられる。

Fig. 4-9 において、N70-N610 の上部、下部は、均一多孔質樹脂の N70、N610 とそれぞれ近い応力-ひずみ曲線となっている。上述したように、N70-N610 の

上部はほとんど小径気孔のみから構成されているため N70 の気孔組成によく似ている。一方、下部は大径気孔だけでなく小径気孔も混在しているため N610 のそれとは少し異なっているが、応力-ひずみ曲線はほぼ同じである。このことから、傾斜多孔質樹脂における下側の気孔は大径気孔と小径気孔が混在している部分では、小径気孔の影響はあまり受けず、大径気孔の特性が強く表れるといえる。

### 4.3 傾斜多孔質複合材のひずみセンシング特性

#### 4.3.1 実験方法

マトリックスには前節と同様にシリコーン樹脂 (KE-108、信越シリコーン) を用いた。導電性フィラーには平均粒子径 34 nm、密度 2.0 g/cm<sup>3</sup>、電気抵抗率 0.1 Ω cm の KB (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ、ECP600JD) を用いた。気孔を付与するためのスパーサー粒子には、面積平均径が 70、610 μm の NaCl 粒子を用いた。また、溶媒としてヘキサンを用いた。これらを Table 4-3 に示す比率で混合し、超音波洗浄機 (BRANSON、1510) の槽内で 5 分間攪拌した後、プレポリマーを硬化させた。得られた硬化物において上下の組成が不安定となる層を取り除いて 25 mm × 25 mm × 15 mm の直方体形状に加工し、NaCl 粒子を溶出・除去することで、目的とする傾斜多孔質複合材 (N70-N610-K15、N70-N610-K20)、および比較用の均一多孔質複合材 (N70-K15、N610-K15、N70-K20、N610-K20) を得た。

X 線 CT (inspeXio SMX-225CT FPD HR、島津製作所) を用いて、解像度 4 μm/voxel で多孔質複合材の内部撮影を行った。得られた断面像を画像処理ソフト (NIS-Elements、ニコンソリューションズ) で解析し、サンプル内部の気孔径、気孔率の変化を定量的に評価した。機械的特性評価は引張圧縮試験機 (SVZ-50NB-50R3T、今田製作所) を用いた速度 5 mm/min の圧縮試験で行った。本節では試験機のクロスヘッド移動量から試験片の圧縮率を計算し、これを評価に用いた。電気抵抗の測定にはマルチメータ (IWATSU、VOAC7523) を用いて、Fig. 4-12 (a)、(b) のようにして圧縮変形時の電気抵抗率変化を測定した。これらの測定は均一多孔質複合材を積み重ねたサンプルに対しても行った (Fig. 4-12 (c))。この測定においては、ひずみ速度を他のサンプルとほぼ同等にするため、圧縮速度は 10 mm/min とした。これ以後、N70-K15 と N610-K15 からなる積み重ねサンプルを Layered-K15、N70-K20 と N610-K20 からなる積み重ねサンプルを Layered-K20 として表す。サンプルの圧縮変形時のひずみ分布計測は、ソフト (VIC-2D、Correlated Solutions) を用いた DIC 解析により行った。この解析は圧縮下における傾斜多孔質複合材の局所ひずみ解析を行う際にも使用した。さらに、ヒステリシス特性を評価するため、傾斜多孔質複合材に圧縮-除荷の繰り返し荷重を加えた際の電気抵抗率変化についても測定した。

Table 4-3 Volume fractions of ingredients of the investigated porous composites

Sample name	Pore status	Silicone rubber	Ketjen-blacks <sup>a</sup>	Hexane <sup>a</sup>	NaCl particles ( $\phi 70 \mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>	NaCl particles ( $\phi 610 \mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>
N70-K15	uniform	100	1.5	250	140	-
N610-K15	uniform	100	1.5	250	--	140
N70-N610-K15	graded	100	1.5	250	70	70
N70-K20	uniform	100	2.0	350	140	-
N610-K20	uniform	100	2.0	350	--	140
N70-N610-K20	graded	100	2.0	350	70	70

<sup>a</sup> These values are part per hundred parts of silicone-rubber by volume (vol%).

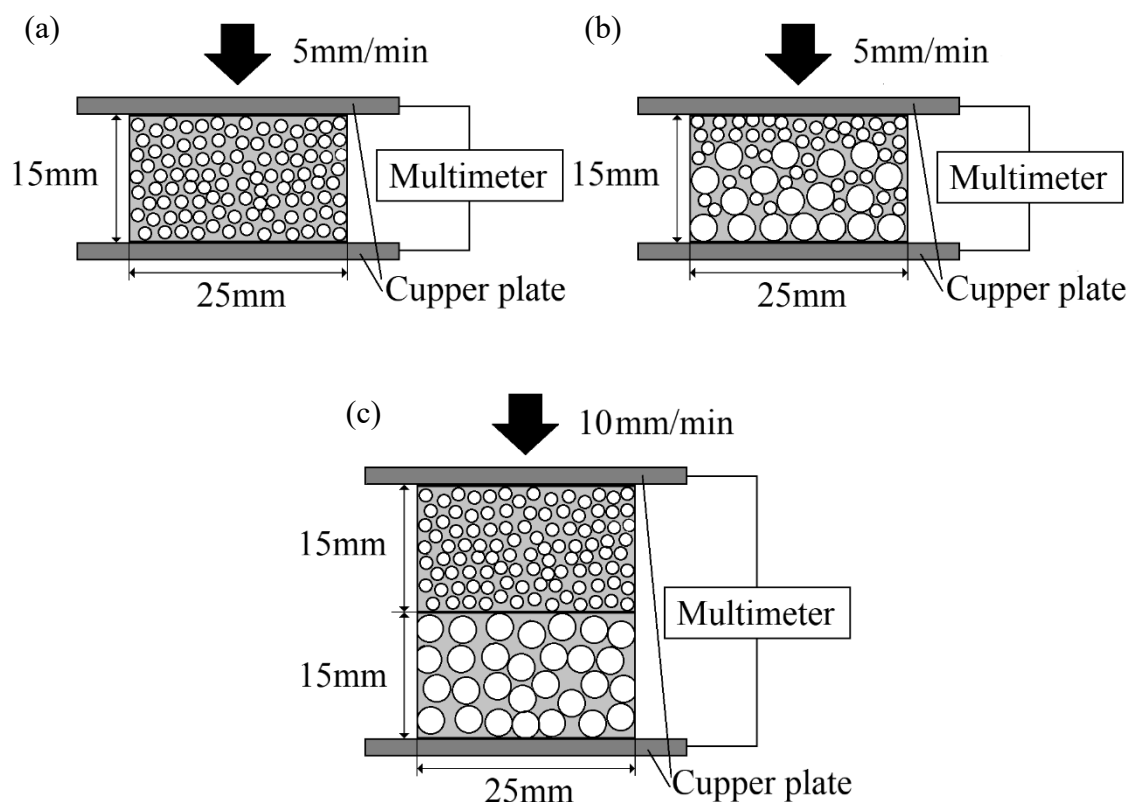


Fig. 4-12. Resistivity measurement under compression: (a) uniform porous composites, (b) graded porous composites, and (c) layered samples.

#### 4.3.2 傾斜多孔質構造の観察・測定

Fig. 4-13 に X 線 CT を用いて各サンプルを撮影した断面像を示す。これ以



後、各サンプルにおける部位を、上端からの距離に従い、上部(0-5 mm)、中部(5-10 mm)、下部(10-15 mm)の3つの部位に分けて表す。1種類のサイズのNaCl粒子から作製されたサンプル(N70-K15、N610-K15、N70-K20、N610-K20)においては、用いたNaCl粒子と同程度のサイズの気孔が、全ての部位にほぼ均等に導入されている様子が観察できる。Fig. 4-14に多孔質複合材の上端からの距離に対する気孔径、気孔率の変化を示す。N70-K15、N610-K15、N70-K20、N610-K20においては上端からの距離が変わっても気孔径、気孔率に大きな変化が見られず、これらの多孔質複合材の均一構造を確認することができる。

一方、2種類のサイズのNaCl粒子から作製されたサンプル(N70-N610-K15、N70-N610-K20)では、上部・中部・下部で気孔組成に違いが見られる。N70-N610-K15においては上部における大径気孔の割合が下部よりも低くなっている(Fig. 4-13 (c))。N70-N610-K20においては部位による差がより顕著であり、大径気孔の割合は明確に上部 < 中部 < 下部の順番になっている(Fig. 4-13 (f))。また、気孔率に関しても部位による差が見られ、下部においては高い密度で気孔が存在しているのに対し、上部においては気孔率が低くなっている部分が散見される。これらの気孔径、気孔率の偏りは、傾斜多孔質構造が付与されていることを示している。Fig. 4-14 (a)に示した気孔径の変化をみると、N70-N610-K15とN70-N610-K20は、共に上端からの距離の増加に伴い気孔径が増加する傾向にある。ただし、N70-N610-K15の上部では、この傾向が安定せず気孔径の大きさにばらつきがある。一方、気孔率については、上端と下端の間で右肩上がりに変化しており、下端の気孔率は上端と比較し、N70-N610-K15では26%、N70-N610-K20では31%高い値になっている(Fig. 4-14 (b))。

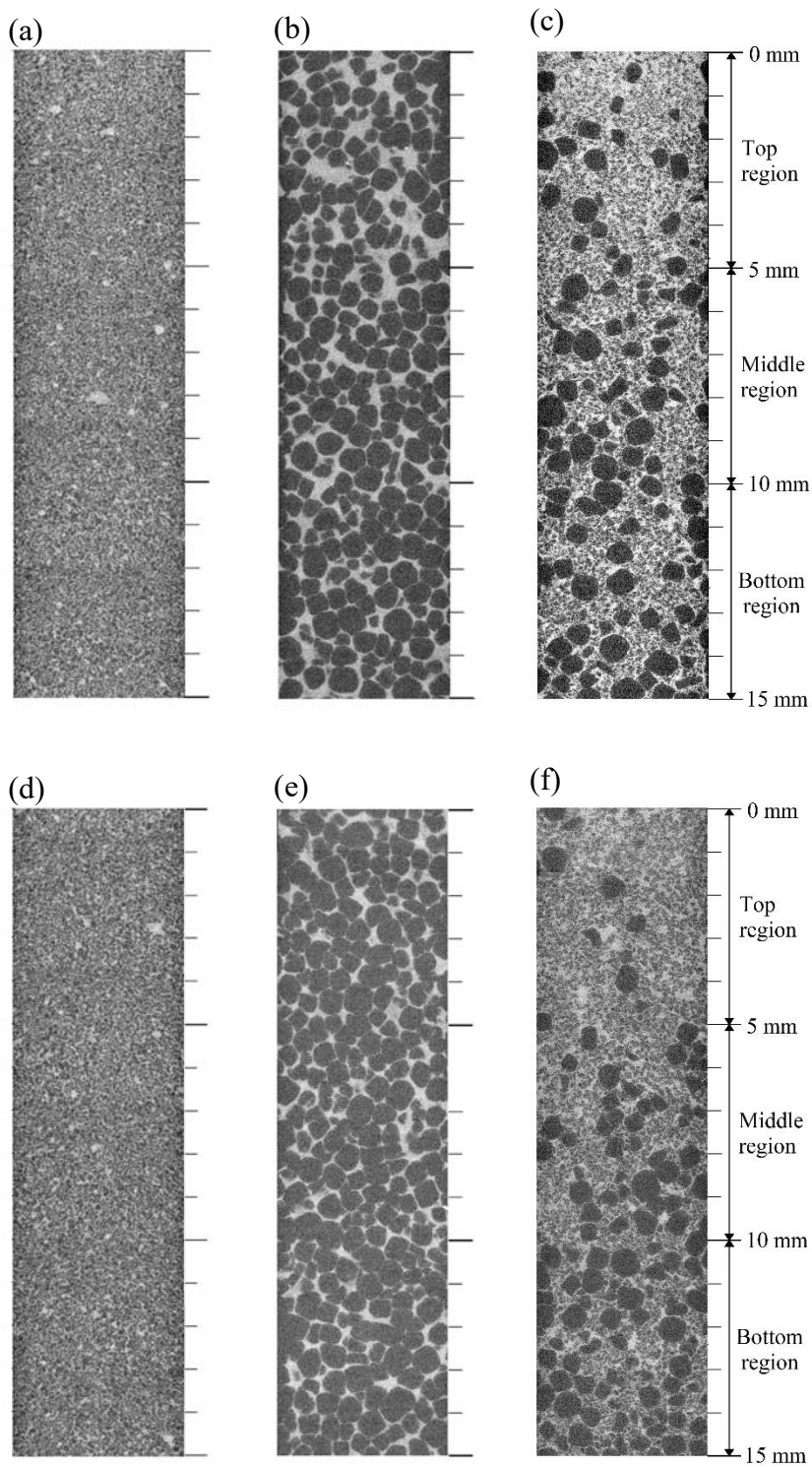


Fig. 4-13. X-ray CT scanned images of porous composites: (a) N70-K15, (b) N610-K15, (c) N70-N610-K15, (d) N70-K20, (e) N610-K20, and (f) N70-N610-K20.

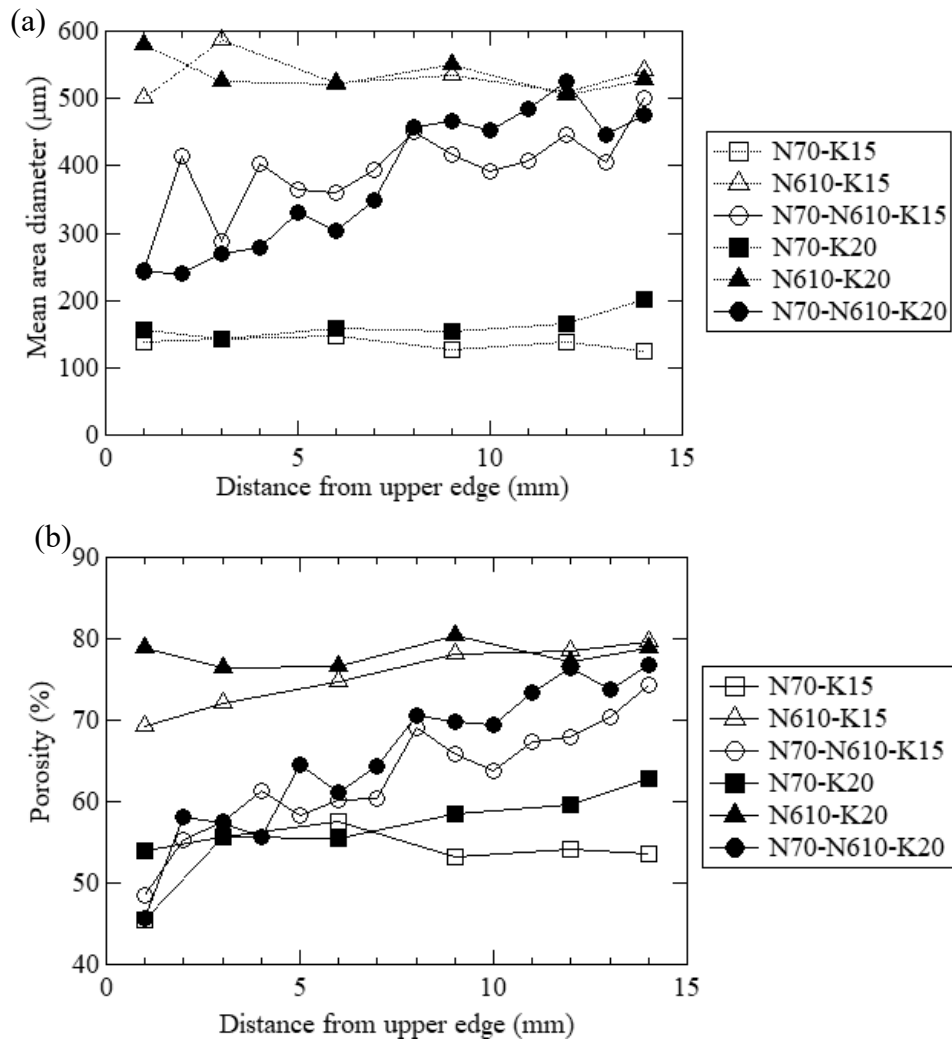


Fig. 4-14. Changes in (a) mean area diameter of pores and (b) porosity as a function of distance from the upper edges of porous composites.

#### 4.3.3 機械的・電気的特性の評価

Fig. 4-15 に各サンプルの圧縮試験の結果を示す。KB を 1.5vo%添加したサンプルと 2.0vo%添加したサンプルでは圧縮特性にほとんど差がないことがわかる。気孔径の影響としては、ここでも前節における傾向と同様に、大径気孔を有する均一多孔質複合材は、小径気孔を有するそれと比較し弾性率が小さくなっており、また傾斜多孔質複合材では、高圧縮率において応力の勾配が大きく増加し、傾斜多孔質樹脂単体と同様の特性が表れている。一方、積層サンプルの結果も図中に示すが、傾斜多孔質複合材に比較的近い圧縮特性が表れている。

Fig. 4-16 に各サンプルの無負荷状態での電気抵抗率を示す。同じ KB 添加率で比較した場合には、それぞれの多孔質複合材の電気抵抗率に有意な差はな

く、導入される気孔の形態は無負荷時の電気抵抗率にはあまり影響を与えないことがわかる。また、KBを2.0vol%添加した多孔質複合材の電気抵抗率は1.5vol%添加した多孔質複合材と比較し、74-79%低い値となっている。

Fig. 4-17に圧縮応力の増加に伴う、各サンプルの電気抵抗率変化を示す。KB添加率が1.5vol%と2.0vol%の多孔質複合材を比較した場合、両者の傾向は似ているが、KB添加率が1.5vol%の複合材では電気抵抗率の変化量が若干大きくなっている。均一多孔質複合材の電気抵抗率は低応力の領域で大きく減少しており、例えばN70-K20とN610-K20の電気抵抗率は0.00-0.01 MPaの領域でそれぞれ60%、80%減少している。これらの電気抵抗率の減少はそれぞれ0.03、0.01 MPaで定常値に達し、これより高い応力ではほとんど変化していない。積層サンプルであるLayered-K20の電気抵抗率は、どの応力の時点においてもN70-K20とN610-K20のだいたい中間の値になっている。これらの均一多孔質複合材や積層サンプルとは異なり、傾斜多孔質複合材では高い圧縮応力においても一定の電気抵抗率変化が見られる。例えば、N70-N610-K20の電気抵抗率は、圧縮応力0.04-0.10 MPaの領域においても7%以上減少している。

Fig. 4-18に圧縮率の増加に伴う、各サンプルの電気抵抗率変化を示す。どちらのKB添加率の場合でも、均一多孔質複合材(N70-K15、N610-K15、N70-K20、N610-K20)の電気抵抗率は、圧縮率20%以下の領域において大きく変化しており、圧縮率20%の時点で電気抵抗率は無負荷時の20-25%まで減少している。圧縮率が20%を超えた領域においては、均一多孔質複合材の電気抵抗率変化は急激に少なくなり、圧縮率20%増加ごとの電気抵抗率減少は、最大でも6%以下にとどまっている。

Fig. 4-19にFig. 4-18で示した各サンプルの圧縮率20-40%、40-60%の領域における電気抵抗率の減少量を示す。積層サンプル(Layered-K15、Layered-K20)では、圧縮率20-40%の領域において電気抵抗率がそれぞれ、10%、9%減少しており、比較的变化量が大きい、しかし、これを超えた圧縮率(40-60%)においては、積層サンプルの電気抵抗率はあまり変化していない。一方、傾斜多孔質複合材の電気抵抗率は、圧縮率20%以上の領域においても他のサンプルと比較し大きく変化している。特にN70-N610-K20の電気抵抗率変化は高圧縮率の領域においても大きく、圧縮率20-40%、40-60%の領域において電気抵抗率は16%、10%減少している(Fig. 4-19 (b))。これと比較するとN70-N610-K15の高圧縮率領域での電気抵抗率変化は小さく、圧縮率20-40%、40-60%の領域において電気抵抗率は10%、5%減少している。

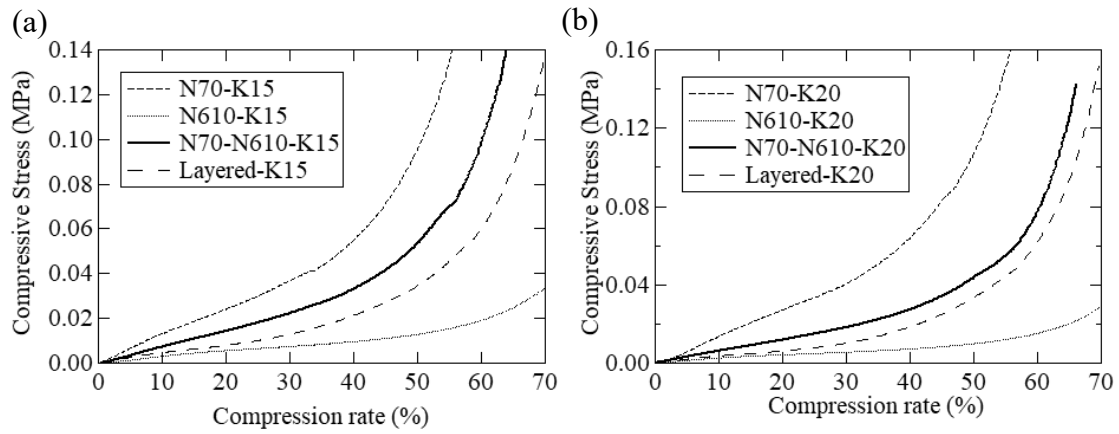


Fig. 4-15. Results of compressive tests of porous composites containing (a) 1.5 vol% and (b) 2.0 vol% Ketjenblacks.

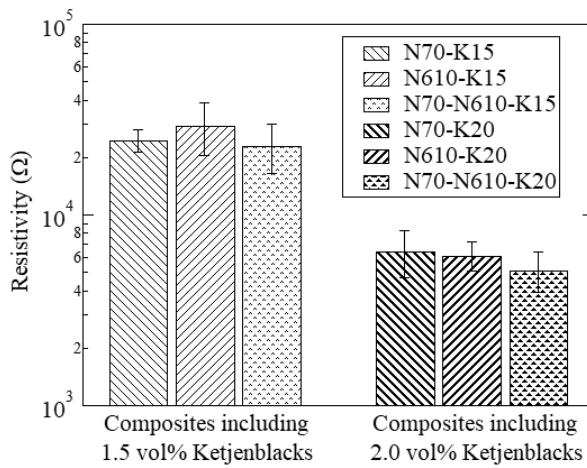


Fig. 4-16. Average resistivities of porous composites (error bars represent standard deviations).

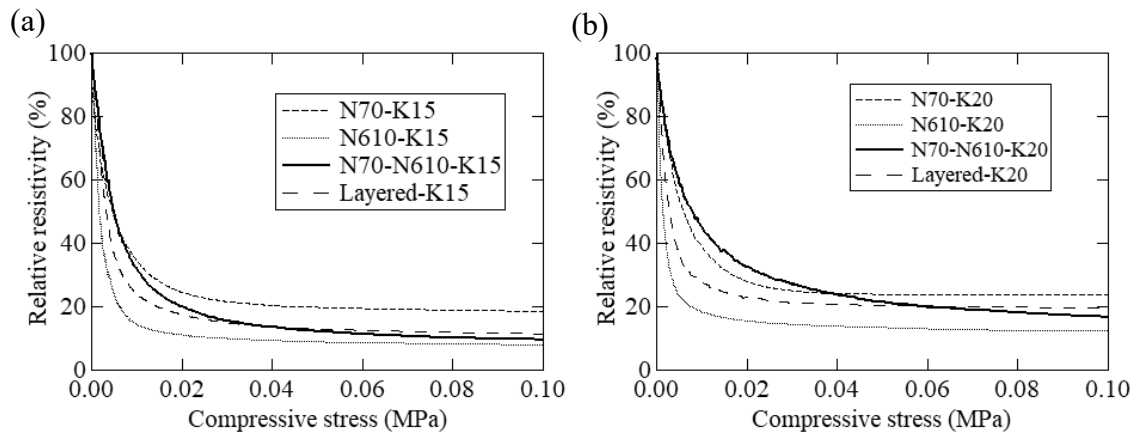


Fig. 4-17. Relative resistivities with increases in compressive stress of porous composites containing (a) 1.5 vol% and (b) 2.0 vol% Ketjenblacks.

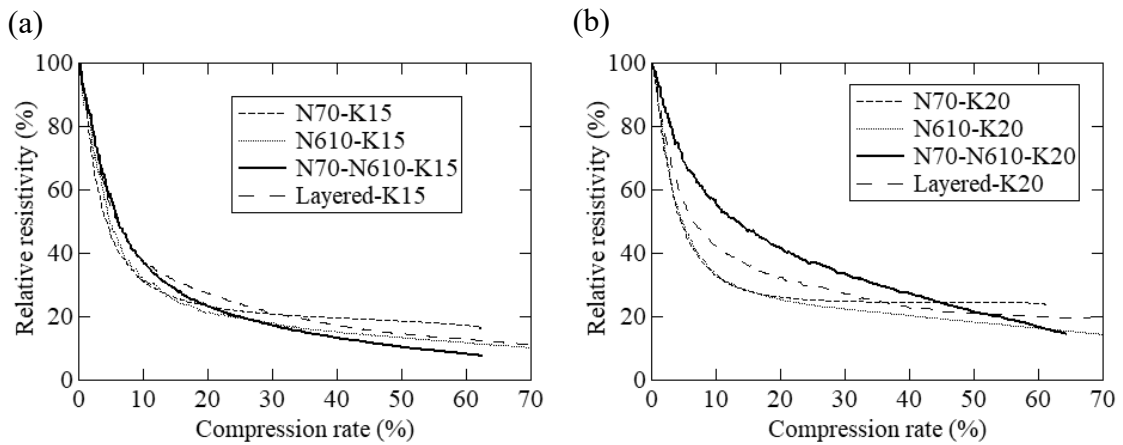


Fig. 4-18. Relative resistivities with increases in compression rate of the porous composites containing (a) 1.5 vol% and (b) 2.0 vol% Ketjenblacks.

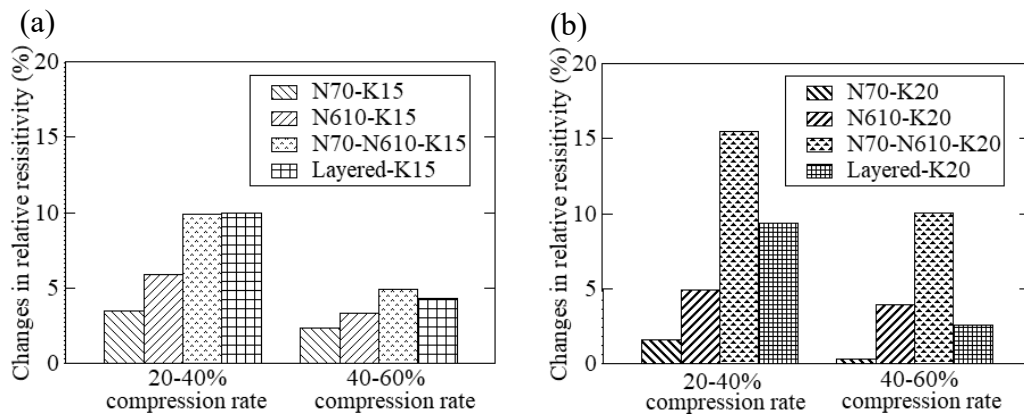


Fig. 4-19. Changes in relative resistivity within the compression rate ranges of 20-40% and 40-60% of porous composites containing (a) 1.5 vol% and (b) 2.0 vol% Ketjenblacks.

#### 4.3.4 デジタル画像相関法によるひずみ解析

Fig. 4-20 に DIC で解析した圧縮率 20%、40%、60%における N70-K20、N610-K20、Layered-K20、N70-N610-K15、N70-N610-K20 のひずみ分布を示す。N70-K20 においては、多孔質材料の構造的な弱点となる端部を除き、ほぼ均等にひずみが分布していることがわかる。圧縮率 20%、40%、60%において N70-K20 のひずみの多くは、6-17%、31-43%、39-63%の範囲に含まれている。N610-K20 では N70-K20 と比較し局所的なひずみの大小のばらつきが大きいですが、サンプル全体としてはひずみ分布に大きな偏りはないことがわかる。

Layered-K20 においては、圧縮率 20%の段階では、20%を超えるひずみは下層のみで見られ、上層においては6%を超えるひずみはほとんど見られない。次に圧縮率 40%の段階になると上層においても多くの領域において6-17%のひずみが生じており、圧縮率 60%の段階では、ほぼすべての領域においてひずみが20%以上となっている。

一方、N70-N610-K15、N70-N610-K20 の傾斜多孔質複合材では、上端からの距離の増加に伴いひずみが増加している。圧縮率 20%において、これらのサンプルの下端付近のひずみは40%を超えているが、上端付近のひずみは6%程度となっている。傾斜多孔質複合材においては、圧縮率が増加した場合でもひずみが小さい領域が多く残る傾向にあり、圧縮率 60%に達しても、20%以下の小さいひずみの領域が比較的多く残っていることがわかる。

N70-N610-K15 と N70-N610-K20 の違いについて検討するため、これらの複合材の上部・中部・下部において個々にひずみ解析を行った。Fig. 4-21 に N70-N610-K15 と N70-N610-K20 の全体の圧縮率の増加に伴う、上部・中部・下部のひずみ変化を示す。どちらの傾斜多孔質複合材においても、低圧縮率では大径

気孔が多い下部のひずみが大きく増加していることがわかる。例えば全体の圧縮率が 20%に達した際に、N70-N610-K20 の上部・中部・下部のひずみはそれぞれ 6%、15%、32%になっている (Fig. 4-21 (b))。N70-N610-K20 では中部のひずみが上部よりも明らかに早く増加しており、中部・上部のひずみが 20%に達するのは圧縮率 25%、40%の時点となっている。一方、N70-N610-K15 では下部のひずみの増加は他の部位よりも明らかに早いものの、上部・中部のひずみ変化には差がほとんどないことがわかる (Fig. 4-21 (a))。

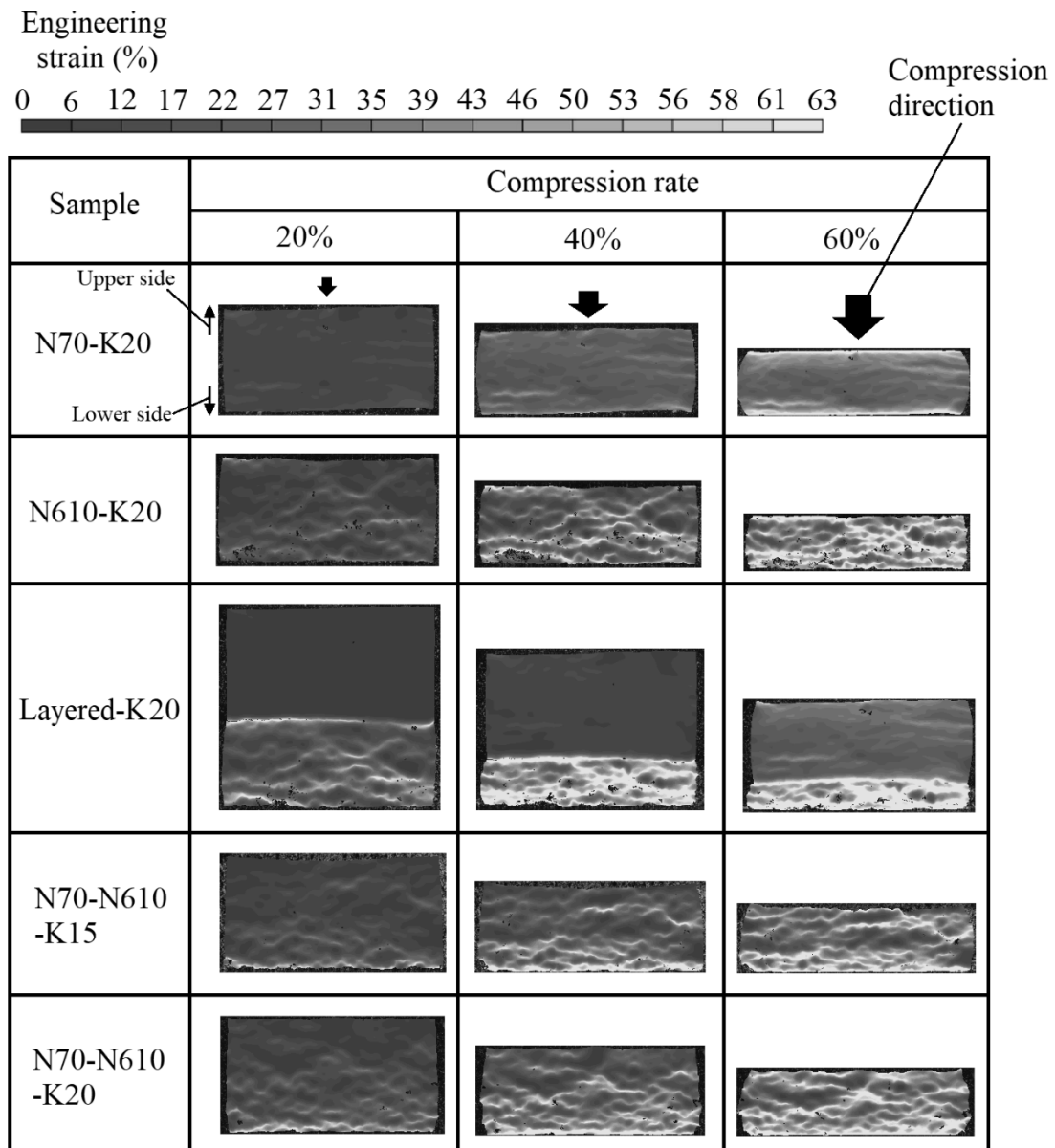


Fig. 4-20. Strain distributions of N70-K20, N610-K20, Layered-K20, N70-N610-K15, and N70-N610-K20 under compression rates of 20%, 40%, and 60%.



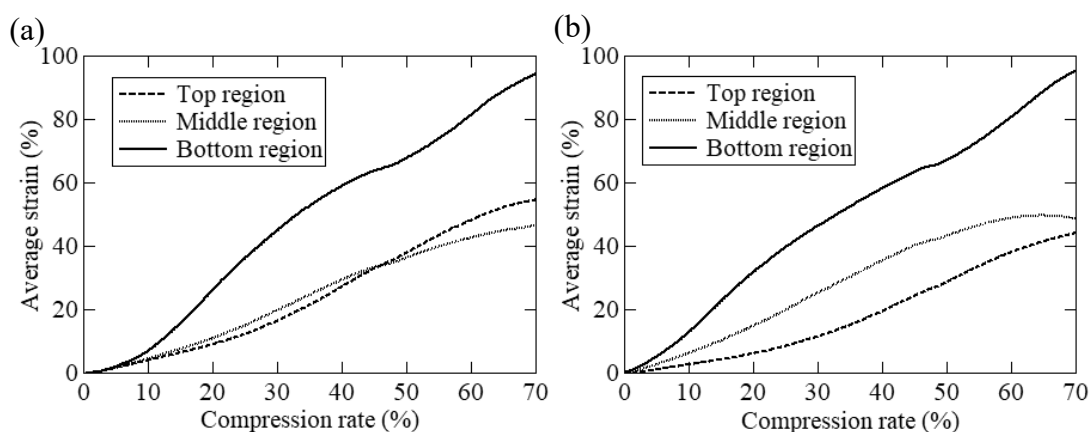


Fig. 4-21. Average strains of top, middle, and bottom regions in (a) N70-N610-K15 and (b) N70-N610-K20 with increases in compression rates.

#### 4.3.5 ヒステリシス特性

傾斜多孔質複合材 (N70-N610-K20) に 3 回の圧縮-除荷の繰り返しを行った際の電気抵抗率変化を Fig. 4-22 に示す。除荷過程の電気抵抗率が圧縮過程よりも最大で数%程度小さくなっており、ヒステリシスがあることがわかる。しかし、圧縮過程、除荷過程のみで比較すると、電気抵抗率変化は 1 回目-3 回目ではほぼ同じ曲線となっている。

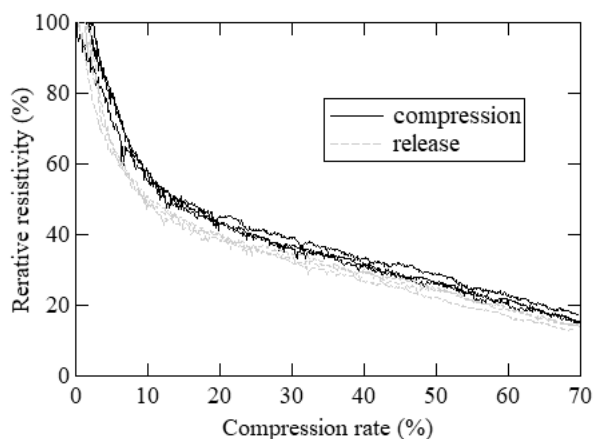


Fig. 4-22. A change in relative resistivity of N70-N610-K20 in successive 3 cycles of compression and release processes.

#### 4.3.6 考察

Fig. 4-13 に示したように N70-N610-K15 は N70-N610-K20 と比較し、上部に多くの大径気孔が混入しており、この領域における気孔径の値がばらつき安定していない (Fig. 4-14 (a))。これらの傾斜構造の違いの原因の 1 つとして、製造過程において NaCl 粒子が添加されるプレポリマー混合物の粘度の差が考

えられる。簡易的な粘度計で N70-N610-K15、N70-N610-K20 におけるこれらの粘度を測定した結果、それぞれ 12.4 mPa·s、7.4 mPa·s となっていた。式(1-1)に示したように溶液中の粒子の沈降速度は溶液の粘度に反比例する。そのため、粘度が比較的高い N70-N610-K15 においては NaCl 粒子の沈降がスムーズに起こらず、この結果、これに与えられる気孔傾斜の勾配が小さくなった可能性がある。

KB 添加率が 1.5vol%と 2.0vol%の多孔質複合材を比較した場合、機械的特性には差がほとんど表れなかったが (Fig. 4-15)、変形に伴う電気抵抗率の変化に関しては、KB 添加率 1.5vol%の複合材において変化量が若干大きく見られた (Fig. 4-17、4-18)。これはおそらく KB 添加率が 1.5vol%の多孔質複合材では無負荷時の電気抵抗率が高いため (Fig. 4-16)、変形に伴い導電パスが増加する余地が大きかったためではないかと考えられる。

圧縮応力の増加に伴う電気抵抗率変化に関しては (Fig. 4-17)、均一多孔質複合材に圧縮応力を加えた場合は、初期の圧縮応力が小さい段階では電気抵抗率が大きく減少するが、応力が一定値を超えると電気抵抗率変化がほとんどなくなっている。N70-K20、N610-K20 の電気抵抗率が変化するのは、それぞれ 0.03 MPa、0.01 MPa までとなっていたが、これは N610-K20 は N70-K20 と比較し低い応力で変形するため、電気抵抗率も低い応力で定常値に達したのではないかと考えられる。積層サンプルである Layered-K20 の電気抵抗率は、どの応力の時点においても N70-K20 と N610-K20 の中間の値になっているが、これは Layered-K20 では、N70-K20 と N610-K20 が電氣的に直列接続された形で計測が行われているためと解釈できる。傾斜多孔質複合材ではこれらと比較し、かなり高い圧縮応力の範囲 (>0.04 MPa) においても電気抵抗率変化が見られることから、これらには他と異なる電気抵抗率変化の要因があるのではないかと考えられる。

圧縮率の増加に伴う電気抵抗率変化では (Fig. 4-18)、N70-K20 の電気抵抗率は圧縮率 20%までは大きく減少しているが、これを超えた圧縮率ではほぼ変化していない。一方、Fig. 4-20 のひずみ分布によると、圧縮率 20% において N70-K20 の各部位に生じているひずみは 6-17%となっている。これは多孔質複合材における電気抵抗率変化のほとんどは 20%より小さいひずみで起こり、これを超えるひずみが生じても電気抵抗率はあまり変化しないことを示唆している。N610-K20 に関してはばらつきがあるもの、圧縮率 20%の時点でサンプルの上部から下部のどの部位においても 20%を超えるひずみが生じている領域が多く存在する。これらの領域が上端から下端へ繋がる導電パスとなるため、圧縮率 20%までに電気抵抗率が大きく変化している。N610-K20 では圧縮率 20%においても小さいひずみの領域は残っており、この導電パスが補強される余地はあ

るため、圧縮率が 20%を超える領域でも電気抵抗率は少し減少している。

積層サンプルにおいては小径気孔部分(上層)よりも大径気孔部分(下層)の弾性率をはるかに小さいため、圧縮試験においては低圧縮率では大径気孔部分(下層)が、高圧縮率では小径気孔部分(上層)が主に変形する。この段階的な変形は傾斜多孔質複合材に近く、そのため積層サンプルは傾斜多孔質複合材に近い圧縮特性を示したと考えられる(Fig. 4-15)。Fig. 4-20 のひずみ解析でこの段階的な変形は確認することができ、Layered-K20 は圧縮率 20%の段階では弾性率の低い下層のみで 20%に近いひずみが生じ、圧縮率 40%の段階でようやく上層にも 20%に近いひずみが発生している。さらに、Fig. 4-19 (b)に示したように Layered-K20 の電気抵抗率があまり変化しなくなる圧縮率 60%の段階では、上層と下層のほぼすべての領域において、ひずみが 20%以上となっている(Fig. 4-20)。これらのことから、Fig. 4-18 (b)に示した Layered-K20 の圧縮率 0-20%の領域における電気抵抗率減少には下層の変形が、圧縮率 20-40%の領域における電気抵抗率減少には上層の変形が、それぞれ寄与したのではないかと考えられる。この Layered-K20 のひずみ分布と電気抵抗率変化の関係は、多孔質複合材において電気抵抗率減少に寄与するのは、比較的初期の変形(0-20%のひずみ)であるという、先に述べた考えを裏付ける結果となっている。

一方、N70-N610-K15、N70-N610-K20 の傾斜多孔質複合材では、圧縮率の増加に伴い、ひずみが 20%以下の領域は徐々に少なくなっていくが、圧縮率が 60%に達しても、ひずみ 20%以下の領域は比較的多く残っている。これは Fig. 4-13 (c), (f)の X 線 CT 解析画像で示したように、傾斜多孔質複合材では、低気孔率で弾性率が高い領域が一定の割合で分布しているためではないかと考えられる。傾斜多孔質複合材では、広い圧縮率の範囲においてひずみ 20%以下の領域が少しずつ減少するのに伴い、低電気抵抗率の領域が少しずつ拡大する。これが Fig. 4-17、4-18 で示したような、傾斜多孔質複合材の広い圧縮応力、圧縮率の範囲における電気抵抗率変化の原因になったのではないかと考えられる。

N70-N610-K15 と N70-N610-K20 の電気抵抗率変化の差の原因には、圧縮時の変形モードの違いが考えられる。Fig. 4-21 で示したように、N70-N610-K20 においては圧縮率の増加に伴い、20%以上のひずみの領域が下部から上部に向かい徐々に拡大しているため、これが広い圧縮率の範囲における電気抵抗率減少を引き起こしたと考えられる。一方、N70-N610-K15 では上部・中部のひずみの増加速度にはあまり差がなく、これらの部位は圧縮下においてほぼ同等の速さで変形している。これは N70-N610-K15 の上部に含まれていた一定量の大径気孔が、圧縮の際に変形起点になったためではないかと考えられる(Fig. 4-3 (c))。このように N70-N610-K15 は N70-N610-K20 よりも均一材料に近い圧縮変

形をしているため、これが両者の圧縮変形時の電気抵抗率変化の差につながったのではないかと考えられる。

#### 4.4 結言

大小2種類のサイズの水溶性粒子を用いたスペーサー法の応用により傾斜多孔質樹脂を作製し、均一多孔質樹脂との機械的特性の違いについて検討した。X線CT、画像処理ソフトを用いた解析により、傾斜多孔質樹脂では、作製の際に用いるスペーサー材料(塩化ナトリウム粒子)のサイズの組み合わせにより、傾斜の勾配が変化することがわかった。また、DICを用いたひずみ解析により、傾斜多孔質樹脂は圧縮率の増加に伴い、主な変形領域が大径気孔側から小径気孔側にシフトする、均一多孔質樹脂とは異なる圧縮特性を有することが示された。

このような傾斜多孔質材料の特性をひずみセンサ材料として活用していくため、KBを添加した傾斜多孔質複合材を作製し、均一多孔質複合材と比較しながら機械的・電気的特性を調べた。X線CT、画像処理ソフトを用いた解析から、傾斜多孔質複合材における傾斜の勾配は、スペーサー粒子のサイズの組み合わせだけではなく、硬化前のプレポリマー混合物の粘度によっても影響を受けることがわかった。傾斜多孔質複合材のひずみセンサ材料としての特性を調べるため、圧縮変形時の電気抵抗率変化を測定した結果、傾斜多孔質複合材は均一多孔質複合材やこれらの積層サンプルと比較し、高い圧縮率の領域においても電気抵抗率が大きく変化することがわかった。圧縮変形時のDIC解析により、傾斜多孔質複合材は圧縮変形時に低ひずみの領域が少しずつ減少し、低電気抵抗率の領域が少しずつ拡大していくことで、このような高い圧縮率の領域における電気抵抗率変化が表れることが示された。この特性を用いることで、傾斜多孔質複合材からなるセンサ材料は、広い圧縮率の範囲で高い感度でのひずみセンシングが期待できる。また、この電気抵抗率変化は、傾斜多孔質複合材の気孔傾斜の勾配にも影響を受けることがわかった。これは、傾斜多孔質複合材の傾斜構造を適切に制御することで、目的にあわせたひずみ領域で高い感度を有するひずみセンサ材料を設計できる可能性があることを示している。

さらにこの傾斜多孔質複合材は、圧縮-除荷の際の電気抵抗率変化のヒステリシスが小さいことがわかった。これにより、傾斜多孔質複合材は繰り返しの圧縮に対応できるひずみセンサ材料としても期待できることがわかった。

#### 参考論文

- 4-1) 半谷 禎彦, 須藤 俊, 宇都宮 登雄, 川島 久宣, 桑水流 理, 吉川 暢宏, 気孔形態を傾斜的に変化させたポーラスアルミニウムの衝撃圧縮特性, 軽金属 (2017) 576-581.
- 4-2) 真弓 悠, 新島 聖治, 傾斜気孔構造を有する多孔質セラミックスの作製, 三重県工業研究所 研究報告 NO. 39 (2015) 93-96.
- 4-3) 田中 敏幸, X線 CT の撮影原理, 計測と制御 58 (2019) 509-513.
- 4-4) 朝倉 悠太, 及川 秀行, デジタル画像相関法を用いたひずみ分布計測, IIC REVIEW No. 64 (2020) 46-51.
- 4-5) Y. Watanabe, H. Sato, In Handbook of Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry, J. Cuppoletti (2011) DOI: 10.5772/20988.

## 第5章 総括

ひずみセンサにおいて情報伝達に用いる信号には様々な物理量を用いることが可能であり、静電容量や光の波長、磁気の変化などを信号に利用した様々なセンサが提案されている。これらの中には高い感度や再現性を実現した優れたひずみセンサも多くあるが、こうした複雑な信号を処理するためには、ある程度の規模の機材が必要となってくる。そのためこれらを用いて大面積のセンシングなど多点計測を行おうとする場合には、コストや設置スペースが問題となる場合が多い。これに対し、ひずみゲージや複合材センサのように電気抵抗を信号として利用する場合には、装置を比較的シンプルに低コストで構成できるメリットがある。医療介護、生活支援ロボットなどは複雑な形状を有しているため、人間と接触する可能性がある大面積の曲面を柔軟なひずみセンサ材料で覆い、接触状態を多点で計測することが望ましい。このような場合に、曲面に合わせた成形・設置が容易であり、シンプルな信号処理システムで構成できる複合材センサは有望な候補となってくる。この複合材ひずみセンサの有する、感度、柔軟性、測定可能なひずみ領域、ヒステリシス特性に関する課題を解決することができれば、用途をより大きく拡大できるものと考えられる。そこで本論文では、過去にない着眼点から複合材ひずみセンサ材料を改良し、高機能化していくことを目標とした。

導電性フィラーには、少量の添加で複合材の電気的特性を大きく変化させることができ、樹脂との親和性が良いカーボンフィラーを用いた。マイクロオーダーのコイル形状を有し、他にはない機械的・電気的特性を示すCMCや、アスペクト比の高いVGCF、粒子形状のCBなど様々なカーボンフィラーから複合材を作製し、ひずみセンサ材料としての特性を調べた。CMCは変形した際に自身の電気抵抗が大きく変化するユニークな特性を有することから、これを添加した複合材には、他の複合材とは大きく異なるセンシング特性が発現する可能性がある。

次に、スペーサー材料を用いて複合材を多孔質化する研究を行った。多孔質化により複合材にクリープ特性を与えることなく、柔軟性を大きく向上させることが可能となる。またこの多孔質複合材は気孔の潰れからなる独自の導電パス増減のメカニズムを有するため、広いひずみ領域におけるセンシングが期待できる。さらに、導電パスの周囲の応力集中を緩和し、ひずみセンシングの際のヒステリシスを軽減することが期待できる。

最後に多孔質複合材に導入する気孔を傾斜化する手法を検討した。スペーサー法を用いて作製した多孔質材料においては、導入する気孔のサイズが増加す

るのに伴い、気孔率が増加し弾性率が減少する傾向がある。このため内部で気孔径が特定方向に向かい変化する傾斜多孔質複合材をひずみセンサ材料として用いた場合には、低ひずみ領域では大径気孔領域が、高ひずみ領域では小径気孔領域が変形し、それぞれ電気抵抗率変化に寄与すると考えられ、広いひずみ領域において高い感度のセンシングが期待できる。

以下に本論文で得られた成果を要約する。

第2章では、最初に CMC を樹脂に複合化した際には、複合材の機械的特性がどのように変化するのかを調べた。CMC の実質的な弾性率よりも高い弾性率の樹脂をマトリックスとして用いた場合には、CMC の複合化による機械的特性の変化はあまり見られないが、低い弾性率の樹脂をマトリックスとした場合には、CMC の複合化による影響は、これよりはるかに高い弾性率を有する CF よりも大きく表れることがわかった。また、CMC を柔軟性の高い樹脂と複合化した場合には、周囲の樹脂の変形に合わせて、内部の CMC も共にピッチを広げながら変形することがわかった。CMC は変形する際に自身の電気抵抗も変化するため、これをフィラーとした複合材は、変形時に他の複合材とは大きく異なる電気的特性が発現する可能性があることが示唆された。

この CMC をフィラーとして樹脂複合材を作製し、他のフィラー (VGCF、CB) を添加した複合材と比較しながら、変形時の電気抵抗率変化を調べ、ひずみセンサ材料としての特性を評価した。CMC を添加した複合材は、10%圧縮、引張変形した際に、電気抵抗率が無負荷時の 1000 倍程度にまで増加し、この電気抵抗率変化は VGCF や CB を含有した複合材のそれ (10 倍程度かそれ以下) よりもはるかに大きかった。この CMC 複合材の電気抵抗率変化には、複合材内部の CMC 自身の変形が影響していると考えられる。この変形に伴う大きな電気抵抗率変化を利用することで、CMC 複合材は高感度なひずみセンサ材料として期待できることがわかった。

第3章では、最初に KB を含有した複合材を多孔質化し、ひずみセンサ材料としての特性を評価した。多孔質化により複合材の弾性率を 1/10-1/100 程度に減少させ、高い柔軟性を付与できることがわかった。またこの多孔質複合材では 0-80%の広い圧縮率の範囲において電気抵抗率が単調に減少しており、気孔なしの複合材のセンシング可能なひずみ領域 (0-10%) を大きく拡張できる可能性があることがわかった。また、この多孔質複合材では繰り返し圧縮時の電気抵抗率変化のヒステリシスが、気孔なしの複合材と比較し大きく軽減されることがわかった。

次にフィラーとして CMC を添加した多孔質複合材を作製し、他のフィラー



(VGCF、KB)を添加した多孔質複合材と比較しながら、ひずみセンサ材料としての特性を評価した。CMCを添加した多孔質複合材の電気抵抗率変化は他の多孔質複合材よりもはるかに大きく、圧縮率0-80%の領域で電気抵抗率が1000倍程度にまで増加しており、広いひずみ領域において高感度な測定が可能なセンサ材料として期待できることがわかった。さらに、電極配置を変えながらKB多孔質複合材とCMC多孔質複合材のセンサ材料としての特性を比較することで、それぞれに適したセンサ設計について明らかにした。

第4章では、最初に傾斜多孔質樹脂の作製方法、機械的特性について調査した。スパーサー法を応用した独自手法により、材料の内部で気孔径が特定方向に向かい変化する傾斜多孔質樹脂を作製した。これをX線CT、画像処理ソフトを用いて解析した結果、作製に用いる材料を調製することで、これらに付与される傾斜構造をある程度制御できることがわかった。さらに傾斜多孔質樹脂に圧縮荷重を加えながらDICで解析することにより、傾斜多孔質樹脂は圧縮率の増加に伴い主な変形領域がシフトし、均一材料とは異なる機械的特性を示すことがわかった。

次に、上記と同様の手法を用いて傾斜多孔質複合材を作製し、均一多孔質複合材やこれを積層したサンプルと比較しながら、ひずみセンサ材料として用いるための検討を行った。傾斜多孔質複合材では圧縮時の変形領域のシフトにより、高圧縮率における電気抵抗率変化が、均一多孔質複合材や積層サンプルよりも大きく表れることがわかった。さらに傾斜多孔質複合材は繰り返し圧縮を加えた際も、電気抵抗率変化のヒステリシスが小さいことがわかった。これらのことから、傾斜多孔質複合材は感度、柔軟性、測定可能なひずみ領域、ヒステリシス特性の全てに優れたひずみセンサ材料として期待できることがわかった。

以上に得られた成果を簡単にまとめたが、これらを利用することで、用途に合わせた様々なひずみセンサ材料の設計が可能になると考えられる。例えば、産業ロボットに用いるひずみセンサでは、安全のため高い感度が必要となるため、少ないひずみで電気抵抗率が1000倍程度まで大きく変化するCMCを添加した複合材が有効となる。一方、KBを添加した多孔質複合材は人体と同程度の柔軟性(弾性率10-100kPa)を有し、最大80%までの大変形にも適用できるひずみセンサ材料となっている。そのため、人体の柔らかい部位(臓器など)や極めて脆い対象物(卵など)を扱うロボットハンドに用いた場合にも、自身が大きく変形しながらセンシングを行うことで、対象物を傷つけずにセンシングすることが可能となる。CMCを添加した多孔質複合材は高い柔軟性と感度を併せ持つ

ため、自動車用パワースライドドアやパワーウィンドウの挟み込み防止センサなどに用いた場合に、これらを高速で動作させた場合にも対象物を安全に保護することができる。傾斜多孔質複合材は作製に一定のノウハウが必要となるが、ひずみセンサ材料として重要な特性(感度、柔軟性、センシング可能なひずみ領域、ヒステリシス特性)をバランスよく備えている。そのため医療介護・生活支援ロボットに用いるひずみセンサ材料など、安全で繊細なセンシングが求められる用途にも十分に対応し、優れた特性を発揮することが期待できる。

最後に、今後もロボット技術の発展に伴い、これに用いられるひずみセンサ材料の特性に対する要求も大きくなってくると考えられる。本論文で示したように、古くからある導電性フィラーを含有した複合材からなるひずみセンサ材料でも、フィラーやマトリックス、作製方法を工夫することで、様々な面で高機能化できる可能性がある。今後もこのような複合材からなるセンサ材料に関する研究が積極的に行われ、ロボット技術の発展に貢献していくことを願いつつ、本論文を結ぶこととする。

## 関連論文目録

### 発表論文

1. Keijiro Yoshimura, Kazunori Nakano, Takushi Miyake, Yukio Hishikawa, Seiji Motojima, Effectiveness of carbon microcoils as a reinforcing material for a polymer matrix, Carbon 44 (2006) 2833-8.  
(2.2 節に要約して掲載)
2. Keijiro Yoshimura, Kazunori Nakano, Takushi Miyake, Yukio Hishikawa, Chihiro Kuzuya, Takashi Katsuno, Seiji Motojima, Effect of compressive and tensile strains on the electrical resistivity of carbon microcoil/silicone-rubber composites, Carbon 45 (2007) 1997-2003.  
(2.3 節に要約して掲載)
3. Keijiro Yoshimura, Kazunori Nakano, Kazuaki Okamoto, Takushi Miyake, Mechanical and electrical properties in porous structure of Ketjenblack/silicone-rubber composites, Sensors and Actuators A: Physical 180 (2012) 55-62.  
(3.2 節に要約して掲載)
4. Keijiro Yoshimura, Kazunori Nakano, Yukio Hishikawa, Flexible tactile sensor materials based on carbon microcoil/silicone-rubber porous composites, Composites Science and Technology 123 (2016) 241-9.  
(3.3 節に要約して掲載)
5. Keijiro Yoshimura, Kazunori Nakano, Takeshi Nishiwaki, Yuki Iwama, Masanobu Murata, Effects of graded porous structure on local strain distribution under compression in silicone rubber, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2019) 57 1033-42.  
(4.2 節に要約して掲載)
6. Keijiro Yoshimura, Kazunori Nakano, Takeshi Nishiwaki, Yuki Iwama, Masanobu Murata, Effects of graded porous structures on the mechanical and electrical properties of Ketjenblack/silicone-rubber composites,

Sensors and Actuators A: Physical 332 (2021) 113099.

(4.3 節に要約して掲載)

口頭発表（国内）

1. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, 菱川 幸雄, 星屋 佐知子, 元島 栖二, CMC の複合材に関する研究, 第 52 回高分子学会年次大会 (2003)
2. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, CMC の添加が及ぼす複合材の力学的特性への影響, 産学官連携によるカーボンマイクロコイルの用途開発に関する研究会 (2003)
3. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, CMC を含有した複合材の力学的特性に関する研究, カーボンマイクロコイル・応用合同研究会 (2004)
4. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, 菱川 幸雄, 村木 友彦, 元島 栖二, CMC の添加が及ぼす複合材の力学的特性への影響, 第 53 回高分子学会年次大会 (2004)
5. 中野 万敬, 吉村 圭二郎, CMC を含有した複合材料に関する研究, 第 16 回カーボンマイクロコイル研究会 (2005)
6. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, 菱川 幸雄, 元島 栖二, CMC を含有した複合材料の機械的特性, 第 17 回高分子加工技術討論会 (2005)
7. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 引張歪、圧縮歪に対する CMC/シリコン樹脂複合材の電気的特性の変化, 第 1 回 CMC 触覚センサー研究会 (2005)
8. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, 菱川 幸雄, 勝野 高志, 元島 栖二, CMC/シリコン樹脂複合材における変形に伴う電気的特性の変化, 日本機械学会 東海支部第 55 期総会・講演会 (2006)
9. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, 勝野 高志, 元島 栖二, CMC/シリコン樹脂複合材における変形に伴う電気的特性の変化, 第 2 回 CMC 触覚センサー研究会 (2006)
10. 元島 栖二、楊 少明、陳 秀琴、河野 哲範、吉村 圭二郎, カーボンマイクロコイルの機械的特性, 黒鉛化合物研究会 30 周年記念研究会 (2006)
11. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, CMC/シリコン樹脂複合材の力学的・

電気的特性, 第 19 回カーボンマイクロコイル研究会 (2006)

12. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 三宅 卓志, CMC を含有した複合材の機械的・電気的特性, 第 21 回カーボンマイクロコイル研究会 (2007)
13. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 勝野 高志, 元島 栖二, CMC/樹脂複合材の機械的/電気的特性, 第 25 回カーボンマイクロコイル (CMC) 研究会 (2009)
14. 吉村 圭二郎, 中野万敬, 岡本和明, 三宅卓志, 多孔質構造を持つ炭素材料/樹脂複合材の機械的・電気的特性, 日本機械学会 東海支部 第 61 期総会・講演会 (2012)
15. 吉村 圭二郎, 柔らかく人に優しい触覚センサ材料, 産業技術の芽シーズ発表会 (2014)
16. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 多孔質複合材を用いた柔軟な応力・ひずみセンサ材料, 明日を拓くモノづくり新技術 2016 (2016)
17. 吉村 圭二郎, 中野 万敬, 西脇 武志, 岩間 由希, 村田 真伸, 第 30 回高分子加工技術討論会記念大会 (2018)

口頭発表 (海外)

1. T. Katsuno, I. Ozeki, S. Yang, X. Chen, H. Natsuhara, S. Motojima\*, K. Yoshimura, Conductivity and mechanical properties of a singlehelix carbon microcoil prepared by thermal chemical vapor deposition, IEEE SENSORS (2006)

## 謝辞

本論文の研究を遂行するにあたり、指導教官として終始懇切なご指導、ご教授を賜りました大同大学工学部機械工学科教授 西脇 武志博士に深甚なる謝意を表します。また、副査をお受けいただきました名古屋大学工学部マテリアル工学科教授 小橋 眞博士、大同大学工学部機械工学科教授 蔦森 秀夫博士、准教授 坪井 涼博士に心より厚く御礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大なるご助言をいただきました岐阜大学工学部応用化学科元教授 元島 栖二博士、機械工学科元教授 三宅 卓志博士、および多数の実験に協力していただいた元島研究室の勝野 高志博士ならびに学生諸君、さらに、工学部の職員の皆様に深く御礼申し上げます。

カーボンマイクロコイルに関する研究において、多大なるご支援をいただきましたシーエムシー技術開発株式会社 河邊 憲次氏、菱川 幸雄氏に深く感謝いたします。

共同研究者として研究の遂行および論文の執筆はもとより、名古屋市工業研究所へ入所以来、職場の先輩として、公私にわたり多大なる叱咤激励とご指導を賜りました、中野 万敬氏に心より厚く御礼を申し上げます。また、本研究の遂行にあたり多大なご指導、ご支援を賜りました名古屋市工業研究所 秋田 重人氏、岡本 和明氏、村田 真伸氏、岩間 由希氏に深く御礼申し上げます。そして、研究の環境を与えてくださった、名古屋市工業研究所 青木 猛所長、同システム技術部 山田 範明部長、同製品技術研究室 林 幸裕室長を始めとする名古屋市工業研究所の皆様に深く御礼を申し上げます。

最後に、長期にわたり研究者としての生活を支えてくれた妻と両親、家族に心から感謝します。