

令和三年度 学位論文

チタン酸バリウムを複合した
誘電エラストマーアクチュエータの
性能に対する添加剤の影響

指導教員 屋代 如月
内藤 圭史

岐阜大学大学院自然科学技術研究科
物質・ものづくり工学専攻設計生産領域

広瀬 領祐

目次

第一章 緒言	4
1.1 ソフトアクチュエータ	4
1.2 誘電エラストマーアクチュエータ (DEA)	7
1.3 本研究の目的	8
第二章 実験	9
2.1 試料	9
2.1.1 誘電エラストマー (ポリウレタン)	9
2.1.2 充填材 (チタン酸バリウム (BaTiO ₃))	10
2.1.3 添加剤	12
2.1.3.1 ナノクレイ (NC)	12
2.1.3.2 界面活性剤	14
2.2 溶媒キャスト法によるエラストマー膜の作製	15
2.2.1 チタン酸バリウム複合ポリウレタン (BaTiO ₃ /Triton/PU)	15
2.2.2 チタン酸バリウム・ナノクレイ複合ポリウレタン (BaTiO ₃ /NC/Triton/PU)	17
2.3 DEA の作製方法	18
2.4 試験片の評価	19
2.4.1 試料の弾性率測定	19
2.4.2 誘電率評価のためのインピーダンス測定	21
2.4.3 DEA の長手方向のひずみ測定	22
2.5 DEA の長手方向のひずみ予測	24
2.6 複合材料の弾性率予測 (Eshelby の等価介在物法・Mori-Tanaka 理論)	25
2.7 複合材料の比誘電率予測	27
2.8 破壊電場の予測式の導出	29
2.9 t 検定	30
第三章 結果及び考察	31

3.1	界面活性剤 (Triton) 添加の影響	31
3.1.1	チタン酸バリウムの複合による弾性率への影響 (BaTiO ₃ /PU)	31
3.1.2	チタン酸バリウムの複合による誘電率への影響 (BaTiO ₃ /PU)	33
3.1.3	DEA の長手方向のひずみ (BaTiO ₃ /PU)	35
3.2	ナノクレイ添加の影響.....	42
3.2.1	DEA の長手方向のひずみ (NC/PU)	42
3.3	界面活性剤・ナノクレイ添加の影響.....	45
3.3.1	ナノクレイの添加による弾性率への影響 (BaTiO ₃ /NC/PU)	45
3.3.2	DEA の長手方向のひずみ (BaTiO ₃ /NC/PU)	46
第四章	結言	50
	参考文献	51
	謝辞.....	53
第五章	付録.....	54
5.1	複素誘電率	54
5.2	誘電体の誘電率の導出過程	55
5.3	Eshelby の等価介在物法・Mori-Tanaka 理論.....	57
5.4	ひずみ測定の詳細	61
5.5	DEA の長手方向のひずみ測定の結果	63
5.6	引張試験の結果.....	72

第一章 緒言

1.1 ソフトアクチュエータ

一般的なアクチュエータはモータのような機械で駆動するが、ソフトアクチュエータと呼ばれるものは刺激応答性の高分子材料を用いており、温度、電場、イオン等で高分子の構造や物性が変化することで駆動する。また、外部からのエネルギーに柔軟に対応できる点や軽量性が一般のアクチュエータより優れており、人工筋肉への応用が期待されている。ソフトアクチュエータは、高分子ゲルアクチュエータ (Fig.1.1)、導電性高分子アクチュエータ (Fig.1.2)、誘電エラストマーアクチュエータ (Fig.1.3) 等がある。高分子ゲルアクチュエータは、濃度、湿度、pH、電界、光などの環境の変化が水などの溶媒中において体積変化、伸縮、屈曲が起きるといふゲル材料の性質を利用しており、柔軟性が高い反面、応答速度、耐久性、発生力に問題がある。導電性高分子アクチュエータは数 V の低電圧で駆動し、高い弾性率と収縮応力、優れた成型加工性を持っている一方、応答速度や耐久性、エネルギー変換効率等が悪い。誘電エラストマーアクチュエータは、構造が単純で汎用性が高く、エラストマー自体に溶媒を含まないために構造が安定である。また作動ひずみや応答性、効率、安定性、信頼性、耐久性等が優れている。しかし、駆動電圧が数 kV と高い、伸縮性電極に限られる、予ひずみが必要等の課題も残されている^{1,2)}。Table 1 に上記で述べた各ソフトアクチュエータの特徴を示す。

Table 1 Features of each soft actuator.

Classification	Advantages	Disadvantages
Polymer gel actuator	High flexibility	Low response speed, durability, and power generation
Conductive polymer actuator	Driven by low voltage, high shrinkage stress, excellent formability	Low response speed, durability and energy conversion efficiency
Dielectric elastomer actuator	Simple structure, high working strain, responsiveness, efficiency, stability, durability	Driven by high voltage, limited electrodes, requires pre-strain

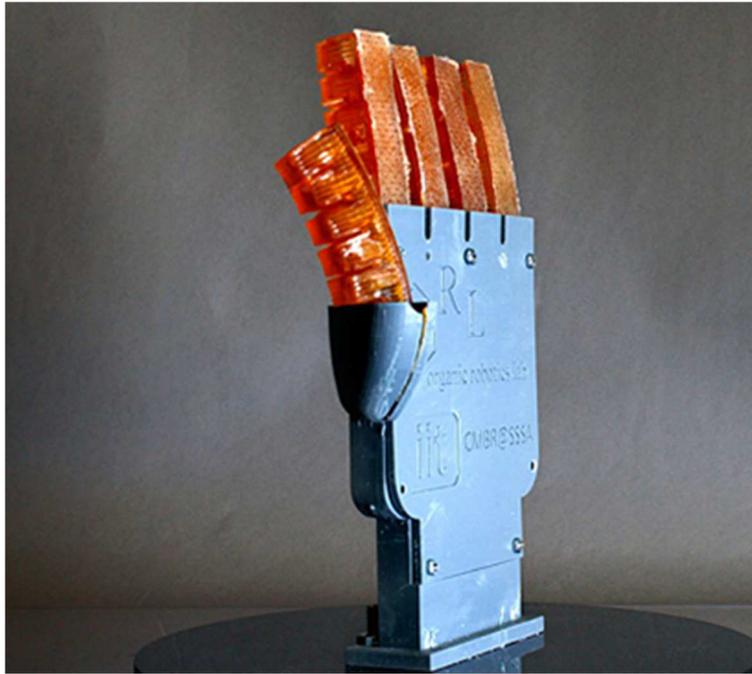


Fig. 1.1 Autonomic perspiration in 3D printed hydrogel actuators³⁾.



Fig. 1.2 Conductive polymer actuator⁴⁾.

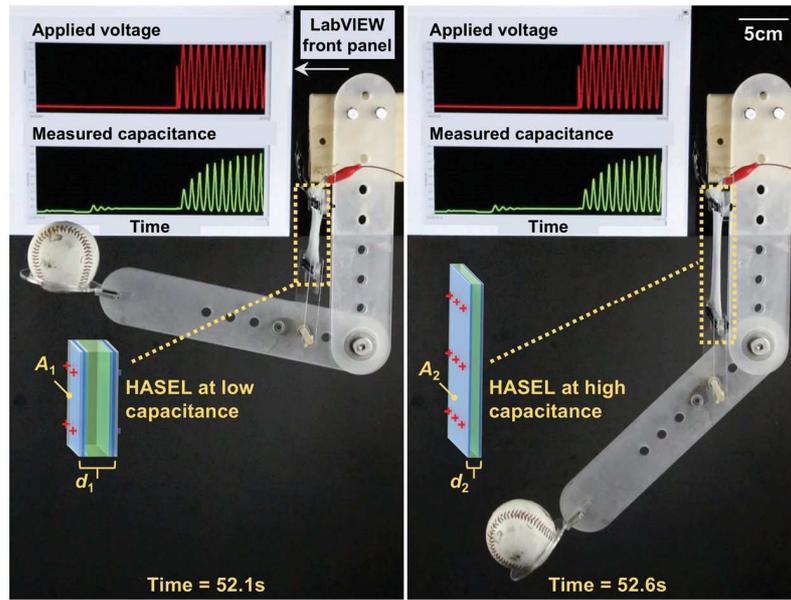


Fig. 1.3 A self-sensing planar HASEL actuator powering a robotic arm⁵⁾ .

1.2 誘電エラストマーアクチュエータ (DEA)

誘電エラストマーアクチュエータ (DEA) (Fig. 1.4) は, DEA の電極間に電位差を与えると発生するマクスウェル応力 (電場または磁場が存在している空間における電磁的な応力) を利用して電気エネルギーを直接運動エネルギーに変換することができるアクチュエータであり, 作動ひずみや応答性, 効率, 安定性, 信頼性, 耐久性等の高さが長所として挙げられる. また, 伸縮性が高く, 柔軟であるため, モータを用いたアクチュエータでは再現できないレベルの自由度の高い動きが可能である. それゆえ, DEA には人工筋肉としての応用が期待されており, これを実現するための研究開発が世界各地で数多く行われている¹⁾.

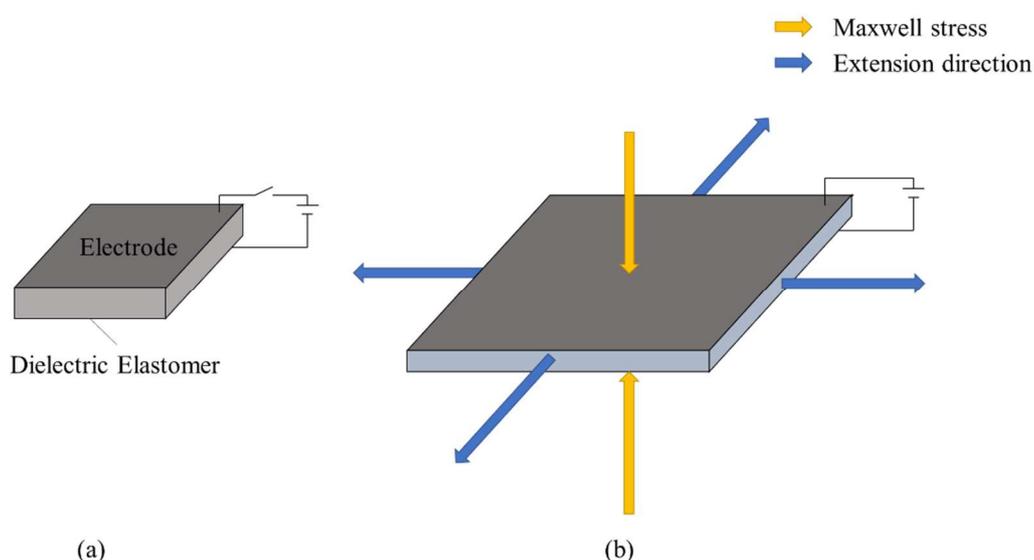


Fig. 1.4 Dielectric elastomer actuator. (a) Before applying voltage, (b) After applying voltage.

ここで, DEA の作動ひずみに注目すると, これはマクスウェル応力による線形ひずみ S_z であるため, 下記の式(1)により表される.

$$S_z = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V^2}{Y d^2} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2 \quad (1)$$

式中, ϵ_0 は真空の誘電率[F/m], ϵ_r はエラストマーの比誘電率, V は印加電圧[V], Y は弾性率[MPa], d はエラストマーの膜厚[μm], E は電場[V/ μm]である.

1.3 本研究の目的

前節の式(1)より、高い作動ひずみを得るためには、エラストマーの高誘電率化や、高い電場の印加が有効な手段であることが分かる。実際、前者に関しては、高い誘電率を持つ誘電粉体（特に、チタン酸バリウム）をエラストマーに複合化¹⁾するなどして達成されている。一方、後者に関しては、電場印加には限界（絶縁破壊）が存在するため、その閾値である絶縁破壊電場自体を向上させる必要があるが、その視点での DEA 研究例は我々の知る限り無い。一方、DEA 以外の分野では、ナノクレイをはじめとするナノフィラーの添加により、電場印加時の電気トリー進展を抑制して材料の絶縁破壊電場を向上させた例^{6,7)}が存在する。そこで、本研究では先ず、ナノフィラー（本研究ではナノクレイ）添加がチタン酸バリウムを充填した誘電エラストマーの絶縁破壊電場、ひいては DEA 性能に与える影響を調査する。

ところで、上記の様な複合材料の物性は、フィラーの添加量だけでなく、フィラーの分散状態にも大きく影響を受ける⁸⁾。特に、ナノナノフィラーの場合には、その表面エネルギーの高さゆえに凝集しやすいため、これを改善しない限り複合効果を十分に発揮できない。そのため、多くの場合は界面活性剤を添加する⁹⁾ことによって、ナノフィラーの表面エネルギーを低下させ、その分散性を向上させている。そこで、本研究では次に、チタン酸バリウムを充填しナノクレイを添加した誘電エラストマーにおいて、界面活性剤の添加がチタン酸バリウムやナノクレイの分散性、ひいては複合体の誘電率や絶縁破壊電場、DEA 性能に与える影響に関しても調査する。

第二章 実験

2.1 試料

2.1.1 誘電エラストマー（ポリウレタン）

ポリウレタン（PU）とは分子鎖の中にウレタン結合をもつ高分子の総称で，通常イソシアネート基と水酸基を有する化合物の重付加により生成される．また，PUは柔軟性に優れており，典型的なゴム弾性を示す．つまり，数倍引き延ばしても元の形状に戻る高伸張・高復元性を有している．

一般に，高分子材料は熱特性および成形の観点から，熱硬化性もしくは熱可塑性の二種類に大別されるが，PUには両種とも存在する．但し，熱硬化性は熱可塑性に比べ成形性が低い．そのため，本実験では，溶媒に可溶であり，加熱溶融成形にも対応可能な熱可塑性PUを試料として用いた．Fig. 2.1にPUの構造を示し，Table 2.1に本実験で用いたPU（Kuraray製 SEPTON2063）の物性値を示す．表において，密度はカタログ値であり，他は実測値である．なお，各々の測定方法については後の節で述べる．

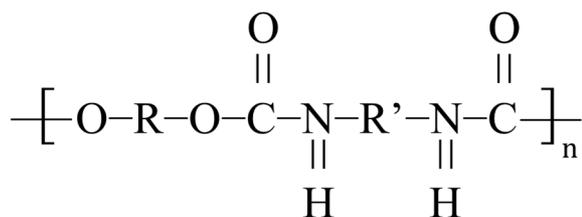


Fig. 2.1 Chemical structure of PU.

Table 2.1 Physical properties of PU (SEPTON2063)

Properties	Polyurethane
Density ρ [g/cm ³]	0.878 ¹⁰⁾
Young's modulus Y [MPa]	2.72
Relative permittivity ϵ_r	1.54

2.1.2 充填材 (チタン酸バリウム (BaTiO_3))

チタン酸バリウム (Fig. 2.2) は化学式 BaTiO_3 で表される。ペロブスカイト構造をもつ人工鉱物であり、極めて高い比誘電率を持つ代表的な強誘電体として知られている。現在の代表的な電子材料、中でも誘電体デバイスを支える主要な材料である。Ba は単位結晶の 8 隅に、O は 6 つの面の中心に、Ti は結晶の中心に位置する結晶構造を持つ。結晶構造は低温から高温に向かって菱面体晶-斜方晶-正方晶-立方晶と転移する。しかし、室温で安定な正方晶と 120°C 以上で安定な立方晶が実用上重要である。

本実験では定温乾燥器 (ヤマト科学製: Drying Oven DX300) 内に 120°C で 24h 放置し脱水処理を行ったチタン酸バリウム (富士チタン工業製: HPBT) を用いた。Fig. 2.3 にチタン酸バリウムの構造を示し、Table 2.2 にその物性値 (文献値) を示す。

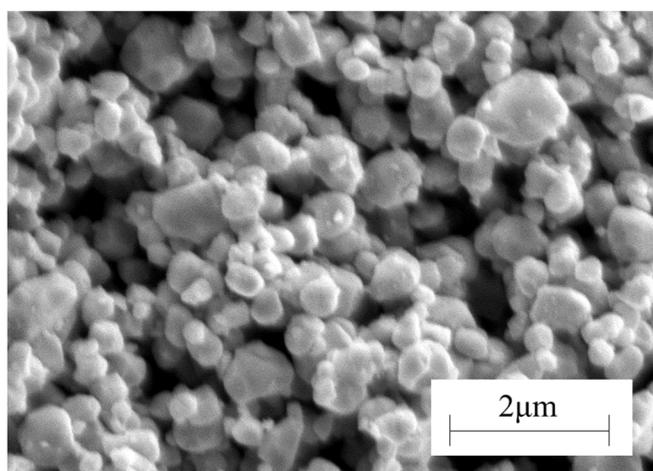


Fig. 2.2 BaTiO_3 particles. *The particle size is $0.7\mu\text{m}$

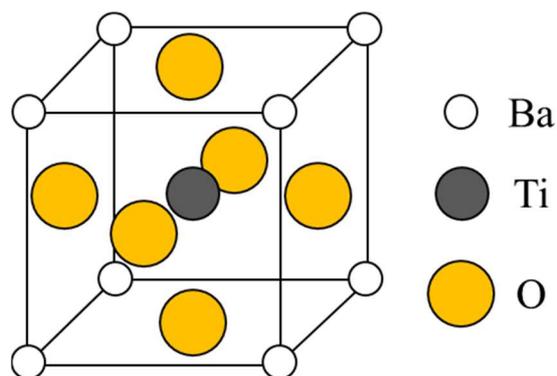


Fig. 2.3 Crystal structure of BaTiO_3 ⁽¹⁾.

Table 2.2 Physical properties of barium titanate (BaTiO₃).

Properties	Barium titanate
Density ρ [g/cm ³]	5.92*
Young's modulus Y [MPa]	110000 ¹²⁾
Relative permittivity ϵ_r	727*

*Density and relative permittivity of BaTiO₃ was provided by Fuji Titanium Industry.

2.1.3 添加剤

2.1.3.1 ナノクレイ (NC)

ナノクレイ (Fig. 2.4) は粘土鉱物ナノ粒子の総称であり、工業系には、主にクレイ系ナノ複合材料のフィラー用途として用いられる。

ナノ複合材料の内部では、ナノメートル単位の厚さの個々のクレイ層が完全に分離して、アスペクト比が高い板状のナノ粒子を形成する。特に表面処理したナノクレイは分散性が高いためナノクレイの充填量が数 wt%であっても複合材料全体においてポリマー鎖の大部分がクレイ表面に近接している「界面ポリマー」として働くため、複合材料の特性は純粋なポリマーと比較して劇的に変わる可能性がある。実際に機械特性、耐熱性、ガスバリア性、電気特性の向上が報告されている。また、ナノフィラーの添加により絶縁性能が向上することも知られており、本研究が参考としている論文⁶⁾では、少量のナノクレイの複合により、試料に電圧を印加した際に発生する電気トリーの進展をナノスケールで分散した層状シリケート化合物により抑制し、絶縁破壊強さを向上させている。

本実験で用いたナノクレイ (クニミネ工業製スメクトン-SAN:ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト) (有機化スメクタイト) は熱水処理によって人工的に不純物のない高純度の粘土を合成したものである。ただし、スメクタイトは本来無機物であり、有機物との相性はよいとは言えない。しかし単位層面と層間陽イオンの結合力が弱いため、容易に他のイオンと交換が可能である。この性質を利用し、4級アンモニウム塩とイオン交換することによって有機化スメクタイトを得る。また分散性は溶媒の極性に依存し、本実験で用いたスメクトン-SAN は芳香族炭化水素等の低極性溶媒に分散しやすい特徴がある。Table 2.3 にナノクレイの密度およびヤング率 (文献値) を示す。なお、実用的なナノ複合材料ではフィラー含量はほとんど 5wt% 以下^{13,14)}であるため、本実験でもその範囲に限定した。

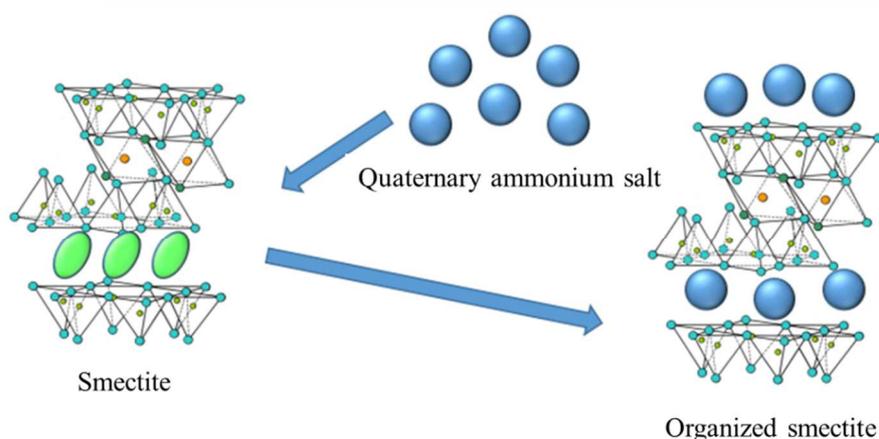


Fig. 2.4 Schematic diagram of the structure of organic smectite¹⁵⁾.

Table 2.3 Physical properties of Nanoclay.

Properties	Sumecton-san
Density ρ [g/cm ³]	1.70 *
Young's modulus Y [MPa]	2700 ¹⁶⁾

*Density of nanoclay was provided by Kunimine Industries.

2.1.3.2 界面活性剤

界面活性剤は分子内に親水基（疎油基）と疎水基（親油基）を持つ物質の総称であり、溶液の表・界面に吸着し、その張力（界面自由エネルギー）を下げ、界面の性質を変化させる。一般に、洗浄、分散、乳化、可溶化、浸潤、起泡力などに優れ、種類、目的によって、広い方面に応用されている¹⁷⁾。

界面活性剤には、水に溶けた時に電離してイオンとなるイオン性界面活性剤（アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性活性剤）とイオンにならない非イオン性界面活性剤がある。本実験で用いた界面活性剤（Nacalai Tesque 製 TritonX-100：ポリエチレングリコールモノ-p-イソオクチルフェニルエーテル： $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ）は、非イオン性界面活性剤であり、水中の電解質の影響を受けにくい性質を持つため、他の界面活性剤との併用が可能となっている。Fig. 2.5 に TritonX-100 の構造を示し、Table 2.4 に本実験で用いた TritonX-100（以下 Triton と表記）の物性値を示す。

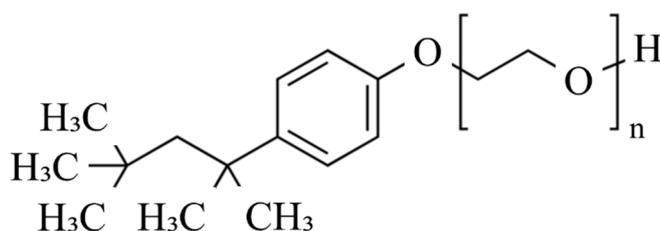


Fig. 2.5 Chemical structure of Triton X-100.

Table 2.4 Physical properties of Triton X-100.

Properties	Triton
Density ρ [g/cm ³]	1.07 *
Melting point [°C]	6*
Boiling point [°C]	270*

*Density, melting point and boiling point of Triton was provided by Nacalai Tesque.

2.2 溶媒キャスト法によるエラストマー膜の作製

2.2.1 チタン酸バリウム複合ポリウレタン (BaTiO₃/Triton/PU)

誘電エラストマー膜を溶媒キャスト法により成形した。Fig. 2.6 に成形工程を示す。まず、ポリウレタンを 27vol% でクロロホルムに溶解させた溶液に Triton を添加（クロロホルムに対し 2wt%）する。次に、その溶液にチタン酸バリウムを固体全量（ここでは、PU+BaTiO₃ の意）に対し任意の体積分率で加えた混合溶液を自転公転ミキサー（THINKY 製：あわとり練太郎：ARE-310）により 2000rpm で 30min 攪拌・混合した。その後、この混合溶液をガラス製容器（縦：100mm，横：100mm，高さ：40mm）上に流し広げ、大気中において 24h，真空乾燥器（三商製：真空定温乾燥器：SVD30P）で真空中（ゲージ圧：-0.1MPa）50°Cにおいて 72h 乾燥させ、膜を得た。なお、固体全量に対するチタン酸バリウムの体積分率を 15vol%，20vol%，30vol%，40vol% とした。Fig. 2.7 に、溶媒キャスト法により作製した BaTiO₃/Triton/PU フィルムの例を示す。

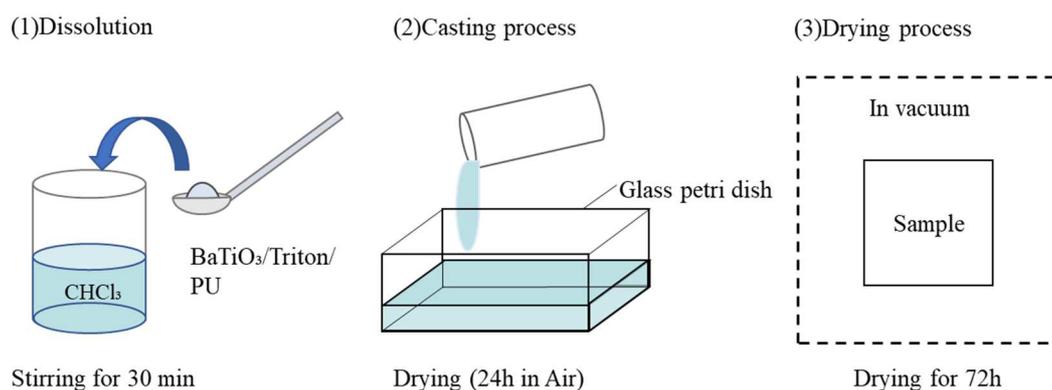


Fig. 2.6 BaTiO₃/Triton/ PU film fabrication procedure.

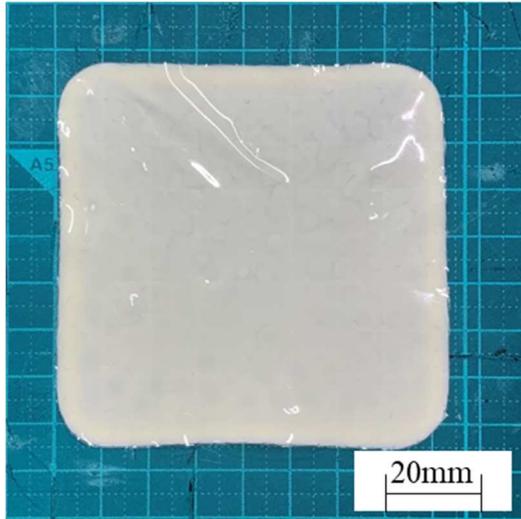


Fig. 2.7 BaTiO₃/Triton/ PU film fabricated by solvent casting.

2.2.2 チタン酸バリウム・ナノクレイ複合ポリウレタン (BaTiO₃/NC/Triton/PU)

誘電エラストマー膜を溶媒キャスト法により成形した。まず、ポリウレタンを 27vol%でクロロホルムに溶解させた溶液に Triton を添加（クロロホルムに対し 2wt%）する。次に、その溶液にナノクレイを固体全量（ここでは、BaTiO₃+NC+PU の意）に対し任意の体積分率で加えた混合溶液を自転公転ミキサー（THINKY 製：あわとり練太郎：ARE-310）により 2000rpm で 30min 攪拌・混合した。その後、この混合溶液をガラス製容器（縦：100mm，横：100mm，高さ：40mm）上に流し広げ、大気中において 24h，真空乾燥器（三商製：真空定温乾燥器：SVD30P）で真空中（ゲージ圧：-0.1MPa）50°Cにおいて 72h 乾燥させ、膜を得た。なお、チタン酸バリウムの体積分率は 2.1.1 で作成した膜に対し実験を行った結果から決定した（BaTiO₃:15vol%）。また、固体全量に対するナノクレイの体積分率を 0.5vol%，2.5vol%，4vol%とした。

2.3 DEA の作製方法

Fig. 2.8 は本実験で使用する試験片の作成手順を示した図である。図中の番号と対応した手順を以下に記す。

- ① 2.2 節で作製したエラストマーを長さ 50 mm, 幅 20 mm になるよう剃刀で切断した。
- ② 切断した試料の淵から約 2 mm の部分をテフロンテープで覆い, マスキングした。
- ③ マスキングされていない部分に電極としてカーボングリス (キタコ製) を塗布した。
- ④ テフロンテープをはがした。
- ⑤ リード線として使用する銅テープを電極部分に接するように貼り付けた。
- ⑥ 試料を裏返し, 同様にしてテフロンテープでマスキングを行い, マスキングされていない部分に電極としてカーボングリス (キタコ製) を塗布した。そしてテフロンテープをはがし, リード線として使用する銅テープを電極部分に接するようにテープで貼り付けた。

手順②の試料の淵をテフロンテープで覆いマスキングする操作は, 電極を塗布した後, テフロンテープを剥がした際に試料に余白を作るための操作である。この余白があることで電極同士の不慮の導通を防げる。

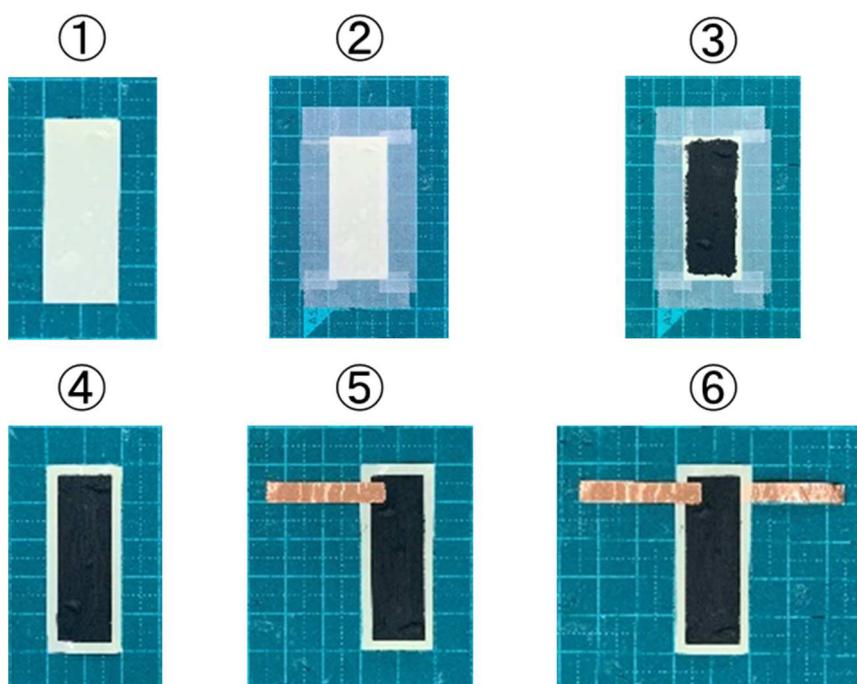


Fig. 2.8 DEA fabrication procedure.

2.4 試験片の評価

2.4.1 試料の弾性率測定

引張試験では応力とひずみの関係を得ることにより試料の弾性率，引張強度，ポアソン比，伸びなどを求められる．よって，試料の弾性率を調べるために，テンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ製：RTG-1310）により引張試験を行い，データ処理システム（エー・アンド・デイ製：TACT）を用いて記録した荷重及び変位を元に応力，ひずみを算出した．

本実験では，最大荷重 50N のロードセル（エー・アンド・デイ製：UR-50N-D）および掴み具（エー・アンド・デイ製：J-JFM-50N）を用いた．掴み具には，試験中の試料滑り抑制のためのゴムを取り付けた（Fig. 2.9）．

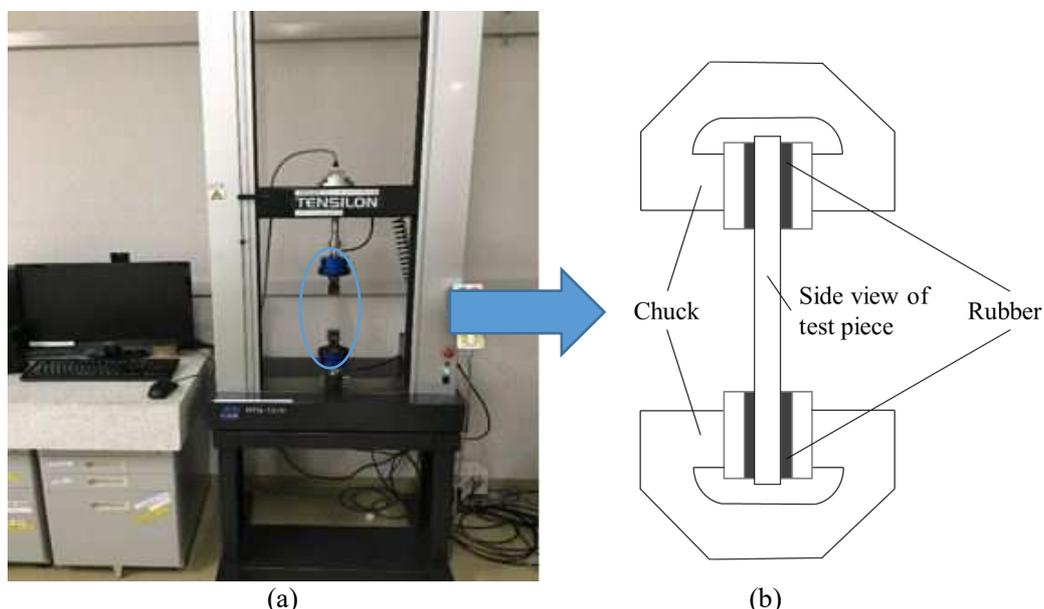


Fig. 2.9 Universal testing machine (RTG-1310). (a)Overall view. (b) Schematic diagram of a way of gripping the elastomer.

引張条件は，チャック間距離 30mm，引張速度 200mm/min であり，引張開始直後より荷重と変位の記録を開始する設定とした．なお，弾性率は応力-ひずみ（Stress-Strain:SS）曲線の初期勾配（ $\varepsilon=0\sim 0.02$ の範囲）を元に，次式を用いて算出した．

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

ここで， E は試験片の弾性率， σ は試験片の引張応力， ε は試験片のひずみである．なお，本研究に用いた引張試験片は長さ 80mm，幅 5 mm の短冊状試験片であり，2.2 節で作製したエラストマー膜から剃刀で切り出すことにより得た．また，本研究では，引張試験の掴み具位置を明確にするために，Fig.2.10 に示す様に，試験片の中心から長手方向 15mm の位置

にマーカーで印をつけた。



Fig. 2.10 Front view of test piece for tensile test.

2.4.2 誘電率評価のためのインピーダンス測定

試料の誘電率を評価するために、インピーダンス測定を行った。本節ではインピーダンスの測定方法を説明し、誘電率の算出方法については付録で述べる。

試料のインピーダンスを調べるために LCR メータ（エヌエフ回路設計ブロック製：ZM2371）を使用した。試料は 2.2 節で作製したエラストマーを円形に切断したものを使用する。寸法は直径 25 mm である。また、主電極にはエラストマーと同様の円形である直径 13 mm、厚さ 1.5 mm の真鍮、ガード電極にはリング型である内径 19 mm、外径 25 mm、厚さ 1.5 mm の真鍮、対電極にはエラストマーと同様の円形である直径 25 mm、厚さ 1.5 mm の真鍮を用いた。試料と機器の模式図を Fig. 2.11 示す。Fig. 2.11 に示す様に LCR メータと試料は 4 端子法（Hc, Hp, Lc, Lp）で接続した。本測定では、エラストマーに対しては AC 電圧を常に 1 V で印加し、周波数は 10 Hz~100 kHz で測定した。なお、DEA の実験は静電場（つまり、0Hz）で行われるため、できる限り 0 Hz に近い周波数でのインピーダンス値を用いて比誘電率を算出することが理想である。しかし、インピーダンス測定においては 100 Hz 未満では電気抵抗が高くなるため、高抵抗対応の高価な機器を使用しない限り、インピーダンスが激しくばらついてしまう。そのため、本研究においては、1000 Hz の時のインピーダンス値を用いて比誘電率を算出することとした。なお、図中 Hc は電流発生端子、Hp は HI 側電圧検出端子、Lc は電流検出端子、Lp は LO 側電圧検出端子を表す。

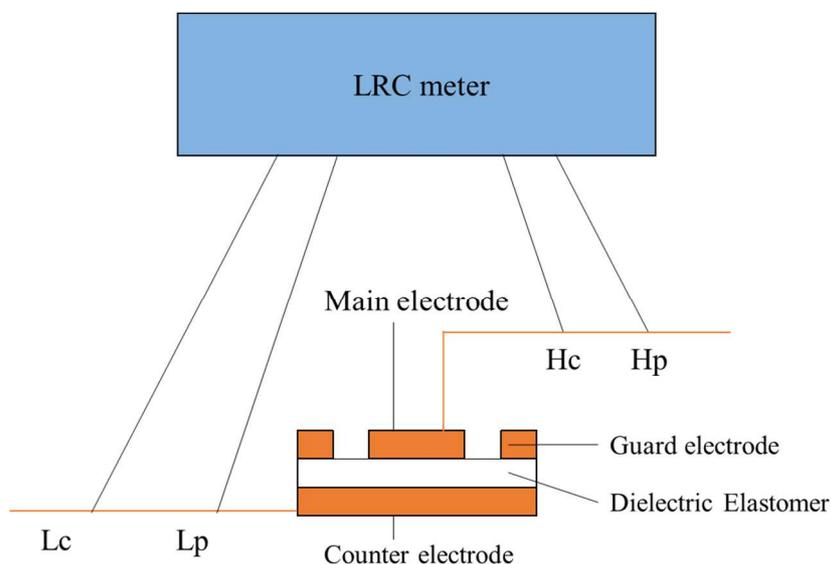


Fig. 2.11 Schematic diagram of impedance measurement.

2.4.3 DEA の長手方向のひずみ測定

DEA の性能を評価するにあたり，伸縮性を調べるためレーザ変位計（キーエンス製：LK-H085）を使用して，DEA の長手方向の変位を測定した。

長手方向のひずみを得るための変位の測定方法を示す。Fig. 2.12 は 2.3 節で作製方法を示した DEA の模式図である。マクスウェル応力によって DEA は圧縮されて長手方向（図中の青矢印）へ伸張する。この時の長手方向の変位を測定しひずみを得た。変位測定は Fig. 2.13 に示すように行った。まず，DEA の銅テープを取り付けた側を上端，逆側を下端として，上端をクランプで掴み，下端には重りを取り付けた。重りには主に二つの役割がある。一つ目はレーザの当たる面を大きくするためである。DEA の底面よりも広い面にすることでレーザを当てやすくしている。二つ目は DEA を地面に垂直に変位させるためである。重りが無ければ，溶媒キャスト成形時の残留応力により試験片が反り返り地面に垂直に変位せず，レーザのスポット径（ $70\ \mu\text{m}\times 2500\ \mu\text{m}$ ）を外れ，測定ができない。ただし，重りが重すぎると実験に影響を与えるため，重りの質量は試料の比例限応力よりも小さくなるように調整した。比例限応力とおもりの質量，その時加わる応力は付録で述べる。取り付けた重りにレーザが当たるようにレーザ変位計を設置し，電圧を印加した時の DEA の変位を調べた。なお，DEA は 1 回の測定で破壊電場するまで電圧を印加するため，測定の度に試料を新しいものへ替えた。

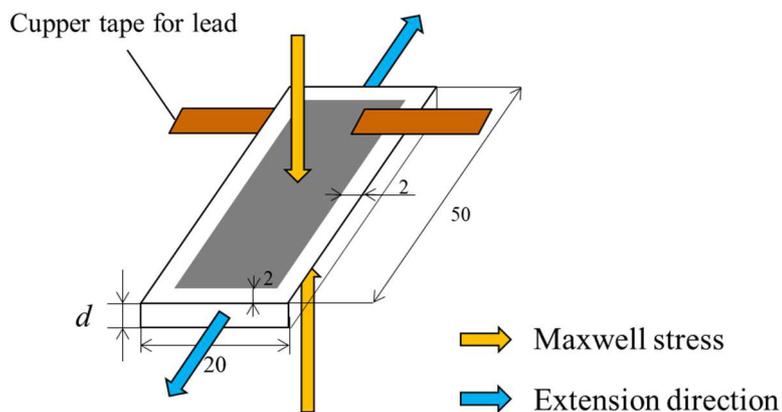


Fig. 2.12 Schematic diagram of DEA.

Fig. 2.13 にひずみ測定のための装置の模式図を示す。図中の高圧電源（松定プレジジョン製：HAR-300W）は DEA に電圧を印加するために接続されており，ファンクションジェネレータ（エヌエフ回路設計ブロック製：WF1973）で印加電圧の制御を行った。ファンクションジェネレータを使用することで，電圧印加速度を一定にできる。本実験では $0.2\ \text{kV/s}$ の電圧印加速度で実験を行った。また，電圧や電流，ひずみを記録するためにデータロガー

(HIOKI 製: LR8400) を高圧電源およびレーザー変位計に接続した。データロガーのサンプリング周期は 0.1 s である。

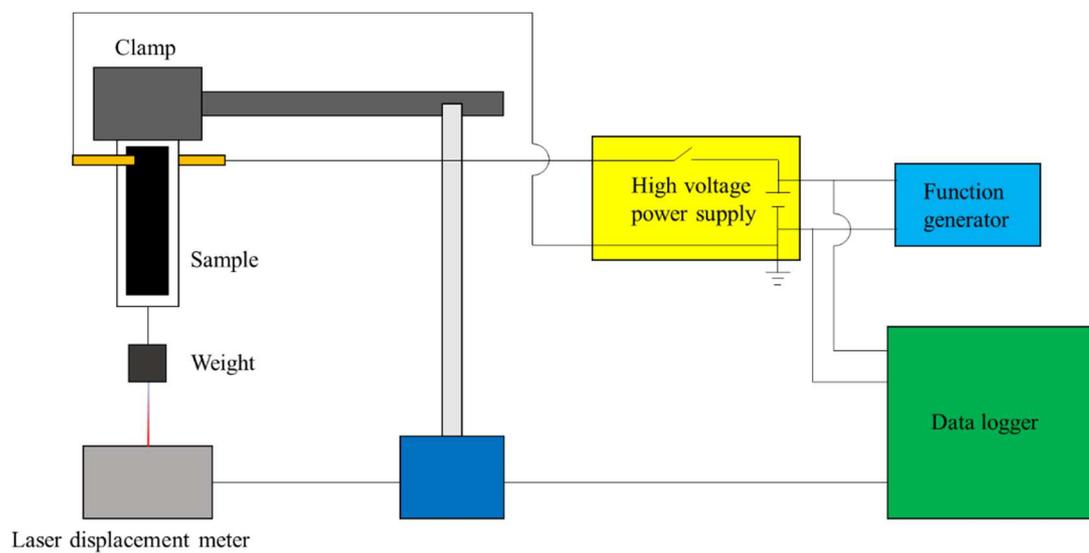


Fig. 2.13 Schematic diagram of experimental set-up for strain measurement of DEA.

2.5 DEA の長手方向のひずみ予測

性能評価を行うにあたり，DEA のひずみは予測が可能である．本実験の模式図を Fig.2.14 に示す．DEA は電圧印加時にマクスウェル応力によって膜厚方向に圧縮力を受けるため，長手方向（図中 y 方向）に伸長する．この時の長手方向に生じるひずみを S_y とする．

まず，マクスウェル応力による膜厚方向のひずみ S_z を考える．真空の誘電率を ϵ_0 [F/m]，エラストマーの比誘電率を ϵ_r ，印加電圧を V [V]，エラストマーの膜厚を d [μm]，電場を E [V/ μm] とすると式 (2.2) の様に表せる．

$$S_z = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r V^2}{Y d^2} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2 \quad (2.2)$$

長手方向のひずみは横ひずみであるため，長手方向のひずみを S_y はポアソン比 ν を用いて式 (2.3) で表せる．

$$S_y = \frac{\nu \epsilon_0 \epsilon_r V^2}{Y d^2} = \frac{\nu \epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2 \quad (2.3)$$

この式からひずみを予測した．本実験では真空の誘電率 ϵ_0 を 8.85×10^{-12} [F/m]，エラストマーのポアソン比 ν を 0.5（非圧縮性を仮定）として予測を行った．

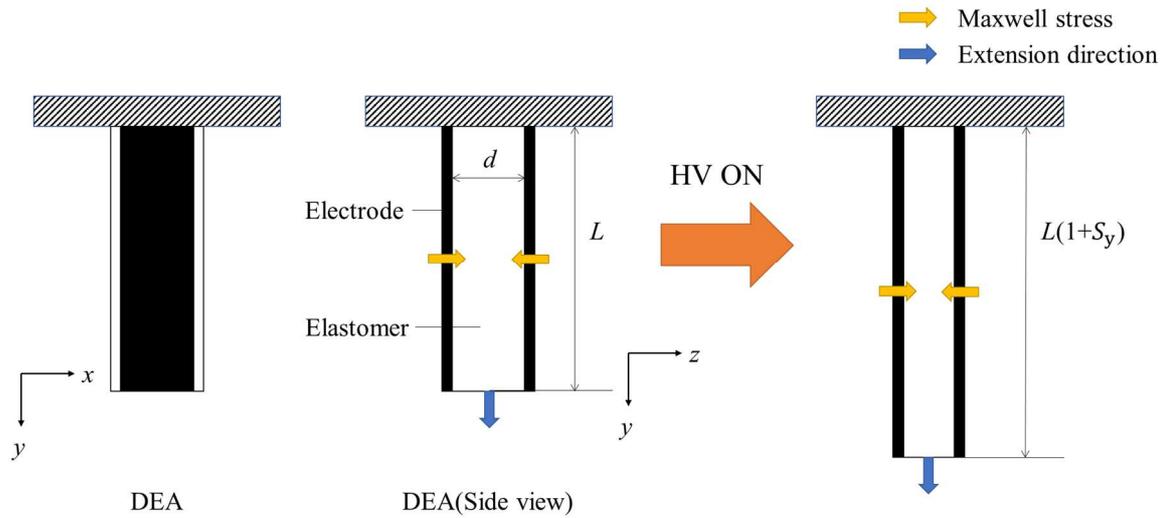


Fig. 2.14 Schematic diagram of stretching DEA.

2.6 複合材料の弾性率予測 (Eshelby の等価介在物法・Mori-Tanaka 理論)

Eshelby の等価介在物法は、無限体中の楕円体介在物に対する解を基礎とし、無限体中の不均質な領域に関わる問題を無限体中の固有ひずみを有している領域に対する解を用いて解くという方法である。Fig. 2.15 のように弾性係数 \mathbf{D}_0 の無限体を考え、その中の有限な楕円体領域 Ω があるとする。その楕円体領域に一様な固有ひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ を与えた場合、固有ひずみを持った介在物の内部またはその周りに変形が生じる。Eshelby の等価介在物法は、無限体中に 1 個の介在物 Ω が存在する場合 (Fig. 2.15) に対するものであるが、Fig. 2.16(a)のように有限な領域に多くの介在物 Ω 、すなわち有限な体積率の介在物が存在する場合は、介在物間の相互干渉が無視できなくなる。この干渉を考慮した場合 (Mori-Tanaka の平均場理論)、複合材料のひずみ-応力関係より複合材料の弾性率 \mathbf{D} は式 (2.4) で求められる。

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \{ (1-f)(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0 \}^{-1} [(1-f)\{(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\} + f\mathbf{D}_r] \quad (2.4)$$

ここで、 f は分散質の体積含有率、 \mathbf{D}_0 は分散媒の剛性マトリックス、 \mathbf{D}_r は分散質の剛性マトリックス、 \mathbf{S} は Eshelby のテンソル (楕円体介在物の形状と無限体のポアソン比の関数として表される 4 階のテンソル) である¹⁸⁾。また、Triton 添加系は、Triton をポイドとみなし、それを介在物として扱った。本式は、母材と分散質がそれぞれ一種類の場合のみに適用できる。しかし、本実験では介在物が数種類あるため、以下の方法により、複合材料の弾性率予測を行った。

・ Triton 無添加系

- ① BaTiO₃/PU : PU を母材, BaTiO₃ を分散質として導出.
- ② BaTiO₃/NC/PU : 上記①を基に BaTiO₃/PU を母材, NC を分散質として導出.

・ Triton 添加系

- ③ Triton/PU : PU を母材, Triton を分散質として導出.
- ④ BaTiO₃/Triton/PU : 上記③を基に Triton/PU を母材, BaTiO₃ を分散質として導出.
- ⑤ BaTiO₃/NC/Triton/PU : 上記④を基に BaTiO₃/Triton/PU を母材, NC を分散質として導出.

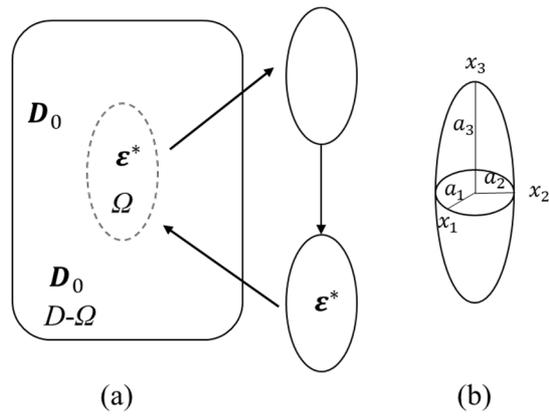


Fig. 2.15 (a) Ellipsoidal inclusions in an infinite body. (b) Ellipsoidal shape¹⁸⁾.

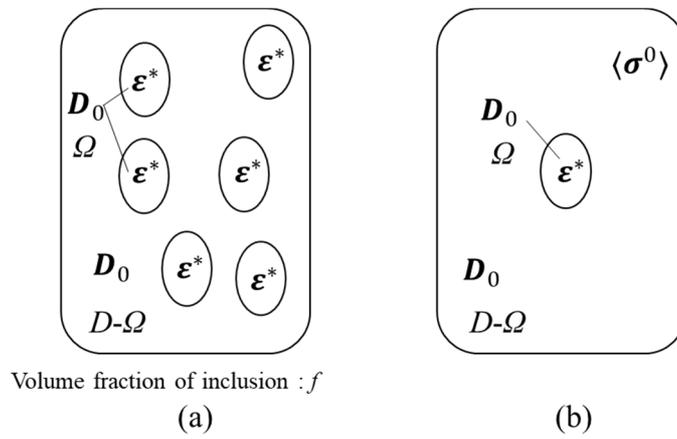


Fig. 2.16 The average field in Mori-Tanaka theory. (a) Many inclusions in an infinite body. (b) Inclusions in average field stress $\langle \sigma^0 \rangle$ ¹⁸⁾.

2.7 複合材料の比誘電率予測

二相混合系の誘電率予測式は Lorentz-Lorenz 式 (下記の式 (2.5)) を筆頭に数多く存在するが、それぞれに欠点があり、確固としたモデルはない。

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_0}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_0} = (1 - \varphi_f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_0} + \varphi_f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_0}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_0} \quad (2.5)$$

そこで、本研究では比較的使用頻度の高い以下の 2 つの式 (Maxwell-Garnett 式, Bottcher 式) を用いて、実験値と予測値の比較・評価を行った。

・ Maxwell-Garnett 式

Maxwell-Garnett 式 (下記の式(2.6)) は Lorentz-Lorenz 式において、真空の誘電率を媒質の誘電率に置き換えたものであり、2 つの相の一樣な分散を仮定したものである。また、この式は希釈混合系 (量の少ない方の相が低体積分率) であることを前提としているため、一般には混合系の比誘電率の上限・下限として使用される。つまり、分散相の体積分率が約 20 ~ 80 % では予測値が実測値から外れてくる。なお、Rayleigh 式, Kerner 式, Mosotti 式, Odelevskii 式, Clausius 式, Eshelby/Mori-Tanaka による解 (介在物を球状とした場合の解), Hashin-Shtrikman 式もこの式と同じ解を導く¹⁹⁾。

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon_m(\varepsilon_f - \varepsilon_m)\varphi_f}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f - (\varepsilon_f - \varepsilon_m)\varphi_f} \quad (2.6)$$

・ Bottcher 式

上記の式は、二相の一樣な分散を仮定したものである。一方、Bottcher 式²⁰⁾ (下記の式 (2.7)) は粒子の形状に依存した分極を考慮して系の有効誘電率を求められるため、誘電体粒子分散系によく用いられる*。ただし、粒子が球状の場合は、Bruggeman 式と一致する。ここで、Bruggeman 式とは、Lorentz-Lorenz 式において真空の誘電率を混合体の誘電率に置き換えたものであり、二相の体積分率が同程度である場合に用いられる。

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{3\varepsilon_c} = \varphi_f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_c} \quad (2.7)$$

但し表式中の記号は、 ε_0 : 真空の誘電率 ε_m : 分散媒の比誘電率 ε_f : 分散質の比誘電率 φ_f : 分散質の体積分率 ε_c : 混合系の比誘電率である。

* Eshelby/Mori-Tanaka による解 (介在物を球状とした場合) は、当然ながら粒子形状を考慮しているが、相互作用は考慮していないため、相互作用を考慮している Bottcher 式ではなく Maxwell-Garnett 式と一致する。換言すると、Maxwell-Garnett 式, Bruggeman 式は粒子間相互作用を無視しており、Bottcher 式は粒子間相互作用を考慮している²¹⁾。なお、上記の

他に Bruggemann-Hanai 式などがあり，この式が使われていることも多い．いずれにせよ，この分野はまだ体系的にまとまっているとは言い難い．

2.8 破壊電場の予測式の導出

誘電体を電極で挟み、電場を印加していくと、誘電体はいずれ絶縁破壊する。その破壊機構は、固体の場合に複雑な現象であり、電圧を印加する時間によって異なる。絶縁破壊の主な原因は材料内の電子（電子破壊）またはイオン（ストリーマ破壊）による内在的破壊、ジュール熱による熱破壊、マクスウェル応力の材料変形による電気機械的破壊の3つがある²²⁾。さらに、電気化学的現象とトリッキングおよびトラッキングによる故障も破壊に影響を与える。時間が短い場合、破壊強度に影響を与えるのは、固有の電気機械的破壊のみであるが、時間が長くなると、熱破壊、電気化学的現象、トリッキングやトラッキングによる故障も影響を及ぼし、時間の経過とともに破壊強度が低下する。DEAの場合、上記の要因全てが破壊強度に影響を与える可能性があり、電気機械的破壊以外の予測は困難である²³⁾。電気機械的破壊はマクスウェル応力の式から破壊電場の予測ができるため、本節では、以下に予測式および導出過程を示す。

比誘電率 ϵ_r 、ヤング率 Y の誘電体を DEA にした場合を考える。DEA に電場を印加すると電極間に電荷 Q が帯電する。この時の印加電場を E とすると電場によって発生する静電力 F は式 (2.8) で表せる。

$$F = \frac{1}{2}QE \quad (2.8)$$

真空の誘電率を ϵ_0 、電極の表面積を A とすれば、電荷 Q は式 (2.9) で表せる。

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r A E \quad (2.9)$$

以上より電極間にかかるマクスウェル応力 σ は式 (2.10) で表せる。

$$\sigma = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (2.10)$$

また、マクスウェル応力によって、材料が変形した後の電極間距離を d 、変形前の電極間距離を d_0 とすれば、フックの法則よりマクスウェル応力は式 (2.11) のようにあらわせる。

$$\sigma = Y \cdot \ln\left(\frac{d_0}{d}\right) \quad (2.11)$$

式 (2.10)、式 (2.11) より、式 (2.12) のように表せる。

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 = Y \cdot \ln\left(\frac{d_0}{d}\right) \quad (2.12)$$

式 (2.12) を電場 E について解くと式 (2.13) のように表せる。

$$E = \left(\frac{2Y}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\ln\left(\frac{d_0}{d}\right)} \quad (2.13)$$

ここで、式 (2.13) を d について微分すると $V (=Ed)$ は $d/d_0 = \exp(-1/2) = 0.6$ の時に最大になる。よって、印加電場がこの値以上の場合、試料は不安定になり壊れる。この時の電場を破壊電場 E_b とすると、 E_b は以下のように表せる。

$$E_b = \frac{d}{d_0} \left(\frac{2Y}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\ln\left\{\exp\left(-\frac{1}{2}\right)^{-1}\right\}} = 0.6 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

式 (2.14) より機械的破壊による破壊電場を予測できる。

2.9 t 検定

t 検定とは母平均を用いた検定であり、2 種類のデータに有意差があるか否かの検定を行うものである。本研究では、ウェルチの t 検定を用いた。なお、t 分布はもっとも一般的な分布である正規分布の母集団に関して、データの散らばり方（母分散）が分からない場合やサンプル数が少ない場合において母平均の値を推定する際に用いられる確率分布であり、ウェルチの t 検定は 2 種類のデータの分散が等しくない場合においても、適用することが可能である。

a 群、b 群の 2 種類の標本データについて考える際、t 検定ではまず、検定統計量 T_s を式 (2.15) より決定する。

$$T_s = \frac{A_a - A_b}{\sqrt{\frac{S_a^2}{n_a} + \frac{S_b^2}{n_b}}} \quad (2.15)$$

ここで、式中の n は標本データの N 数を、 A は標本データの平均値を、 S は標本データの標準偏差を表している。この時、帰無仮説として、「a 群と b 群の母平均の値は同等」とすると、 T_s は t 分布に従い、Fig. 2.17 のような t 分布のグラフにおいて、検定統計量より大きい値をとる場合（上側）の面積を p 値として導出することが出来る。

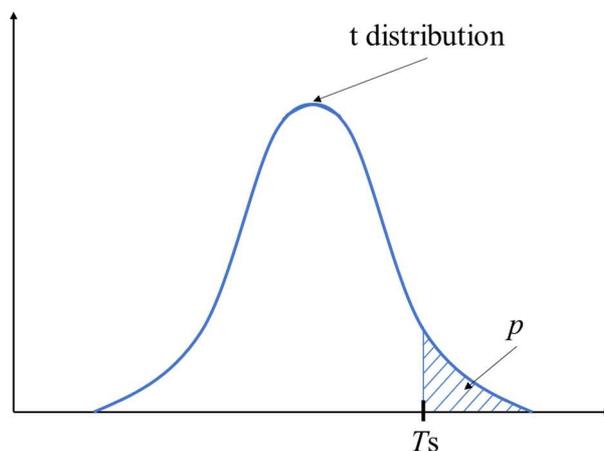


Fig. 2.17 Relation between test statistic T_s and t distribution.

本研究ではこの p 値の両側（上側と下側）で検定を行った。この時、両側の確率を p' とすると $p'=2p$ となる。この p' について、有意水準 $\alpha=0.05$ として検定を行った。すなわち、 $p'<0.05$ の時、有意差がある、 $p' \geq 0.05$ の時、有意差があるとは言えないと判断した。

第三章 結果及び考察

3.1 界面活性剤 (Triton) 添加の影響

3.1.1 チタン酸バリウムの複合による弾性率への影響 (BaTiO₃/PU)

Fig. 3.1 に BaTiO₃/PU のチタン酸バリウムの体積分率と弾性率の関係を示す。

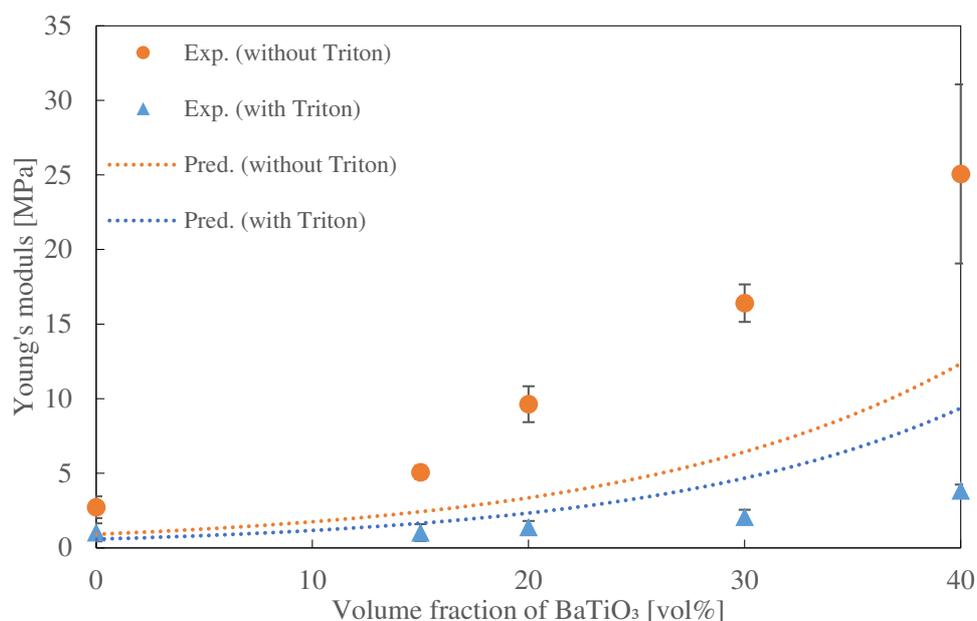


Fig. 3.1 Relation between volume fraction of BaTiO₃ and Young's modulus for BaTiO₃/PU.

まず、無充填ポリウレタンの弾性率とチタン酸バリウム複合ポリウレタンの弾性率を比較する。図より、弾性率はチタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも高くなり、体積分率の上昇に従って上昇した。次に Triton 無添加系の弾性率と Triton 添加系の弾性率を比較する。図より、弾性率は Triton の添加によって無添加系のそれより低い値を示すことが分かる。これらから、Triton を添加することで界面活性剤の残留によりエラストマーが軟化したことが確認できる。そして、弾性率の予測値と実測値を比較した結果、Triton 無添加系の弾性率の値は実測値が予測値より高く、Triton 添加系の弾性率の値は実測値が理論値よりも低くなっている。これは、母材と介在物との高い弾性率比が影響を与えたと考えられる。Mori-Tanaka 理論では、母材と介在物の弾性率比が高い状況において、有効な弾性特性を大幅に過小評価または過大評価する傾向²⁴⁾があり、Christensen の報告²⁵⁾によるとその適用範囲は弾性率比 (=介在物/母材) が 100 以下の場合に限定される。また、この弾性特性の過小評価、過大評価は母材のポアソン比が 0.5 (非圧縮性) の場合に顕著に現れる²⁵⁾。これに対し、本実験で用いた材料の弾性率比 (BaTiO₃/PU) は約 37,000 であったために、実測値と予測値の差が生じたのではないかと考える。また、Eshelby/Mori-Tanaka 理論

では、ボイドの体積分率が高い材料の有効剛性は過大評価される²⁴⁾。本実験の予測において、界面活性剤はボイド（球状介在物）と仮定し、計算を行った。ボイドの体積分率が高い材料におけるマイクロスケールでの変形は、ボイドの形状を変化させる（球状→楕円状）。このような場合、Mori-Tanaka モデルでは、ボイドの形状変化を捉えることができず、ボイドの体積分率が高い場合の弾性率予測は適応できない。そのため、Triton 添加系では実測値と予測値の差が生じたのではないかと考えられるが、現状では原因は明らかになっていない。

3.1.2 チタン酸バリウムの複合による誘電率への影響 (BaTiO₃/PU)

Fig. 3.2 に BaTiO₃/PU のチタン酸バリウムの体積分率と比誘電率の関係を示す。

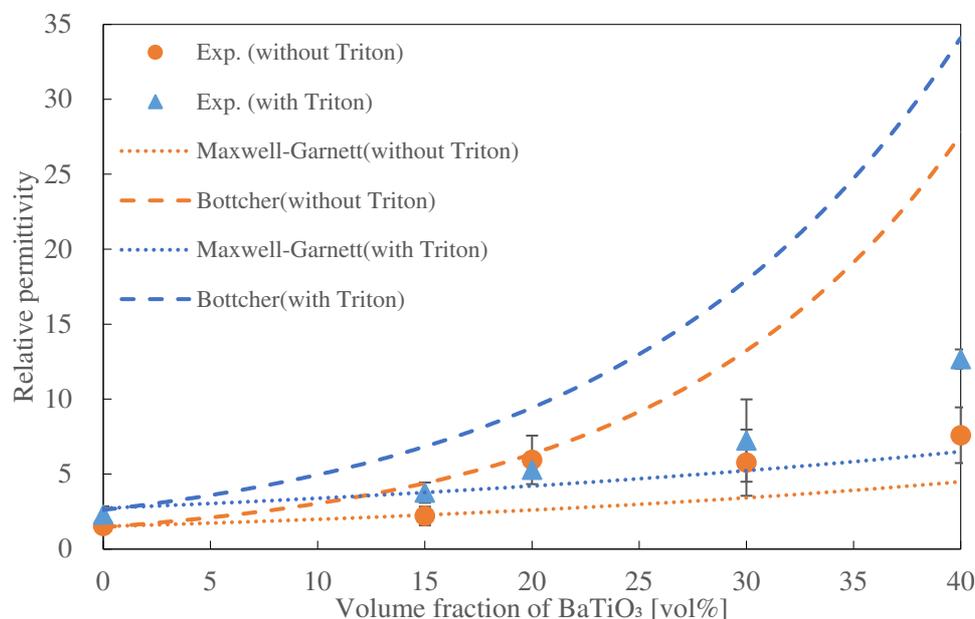


Fig. 3.2 Relation between volume fraction of BaTiO₃ and relative permittivity for BaTiO₃/PU.

まず、無充填ポリウレタンの比誘電率とチタン酸バリウム複合ポリウレタンの比誘電率を比較する。図より、比誘電率はチタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも高くなり、体積分率の上昇に従って上昇した。これによりチタン酸バリウムを複合することでエラストマーが高誘電率化したことが確認できる。次に Triton 無添加系の比誘電率と Triton 添加系の比誘電率を比較する。図より、比誘電率は Triton の添加によって無添加系のそれよりも同等かそれ以上の値を示すことが分かる。そして、比誘電率の予測値と実測値を比較した結果、その傾向は概ね一致しており、実測値は予測式 (Maxwell-Garnett 式, Bottcher 式) より導出した予測値の範囲内に存在している。以降は各予測式と実測値において比較、考察を行う。

Maxwell-Garnett 式においては、チタン酸バリウムの体積分率の増加に伴い、予測値との差が大きくなっていることが分かる。この式は、前節でも述べた通り、粒子の相互作用を考慮しておらず、希釈混合系であることを前提としているため、混合系の比誘電率の上限・下限として使用される。よって、分散相の体積分率が約 0~20% (粒子の相互作用の影響が小さい範囲) で予測値が実測値と一致する。つまり、本実験の実測値はチタン酸バリウムの体積分率が低い場合のみに、Maxwell-Garnett 式を満たし、チタン酸バリウムの体積分率の増加に伴い、粒子の相互作用の考慮していない影響が大きくなり、Maxwell-Garnett 式から外れ

たとえられる。ここで、Maxwell-Garnett 式（粒子の相互作用を無考慮）と Bottcher 式（粒子の相互作用を考慮）を比較すると、粒子の相互作用を考慮することで、比誘電率が高まる事が分かる。また、実測値における Triton の有無で比誘電率を比較すると、Triton 添加系の比誘電率は Triton 無添加系のそれと比べて高く、チタン酸バリウムの体積分率の増加に伴い、差が大きくなっている事が分かる。換言すれば、Triton の添加が粒子の分散性、ひいては複合材料の比誘電率に影響を与えた可能性がある。

また、複合材料の誘電率を正確に予測するためには、形状や凝集、母材と分散質の誘電率の差等の経験的定数の導入が必要²⁶⁾になるが、本式ではそれらを考慮していないために予測値と実測値との差が出たと考える。さらに、誘電率は低周波で高く、高周波で低くなる事が知られており、0 Hz に近い周波数でのインピーダンス値を用いて比誘電率を算出することが理想である。しかし、インピーダンス測定においては 100 Hz 未満では電気抵抗が高くなるため、高抵抗対応の高価な機器を使用しない限り、インピーダンスが激しくばらついてしまう。そのため、本実験でも高抵抗対応の機器を使用し、誘電率の値を低周波である 0Hz 付近のインピーダンス測定の値を用いて算出することにより、誘電率が高くなる可能性がある。

3.1.3 DEA の長手方向のひずみ (BaTiO₃/PU)

本項では、試験片 10 種の絶縁破壊電場とひずみの比較を行う。Fig.3.3 および Fig.3.4 に、無充填ポリウレタン (Triton 無添加および添加) のひずみの電場依存性についての結果をそれぞれ示す。また実測値を実線、予測値を破線で表し、茶系の線が Triton 無添加系、青系の線が Triton 添加系を表す。Fig.3.5 および Fig.3.6 に、BaTiO₃/PU (15vol%) (Triton 無添加および添加) のひずみの電場依存性についての結果をそれぞれ示す (前記以外の体積分率の結果は付録に記載する)。

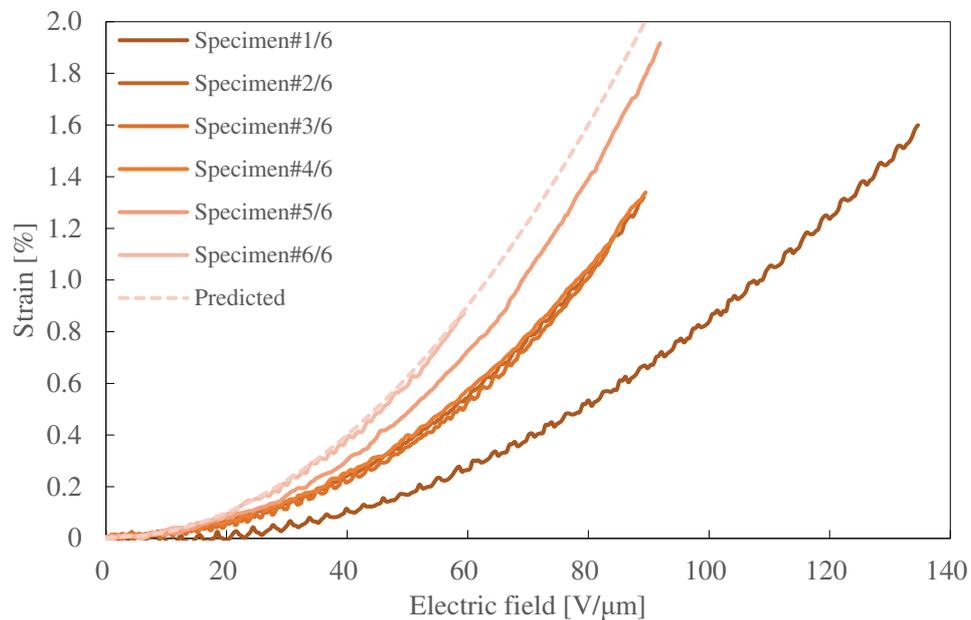


Fig. 3.3 Relation between electric field and strain of PU (Without Triton).

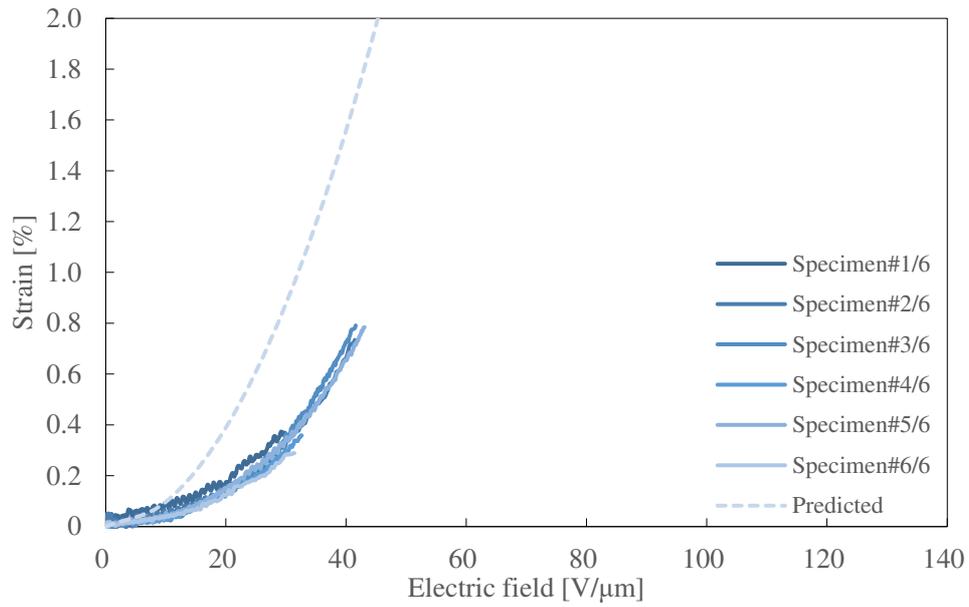


Fig. 3.4 Relation between electric field and strain of PU (With Triton).

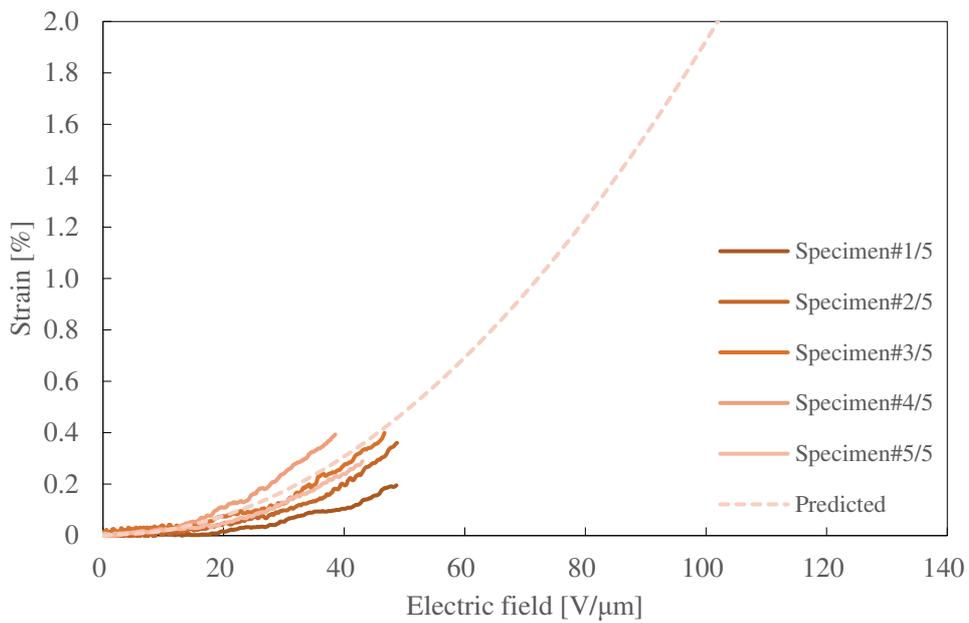


Fig. 3.5 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (15vol%) (Without Triton).

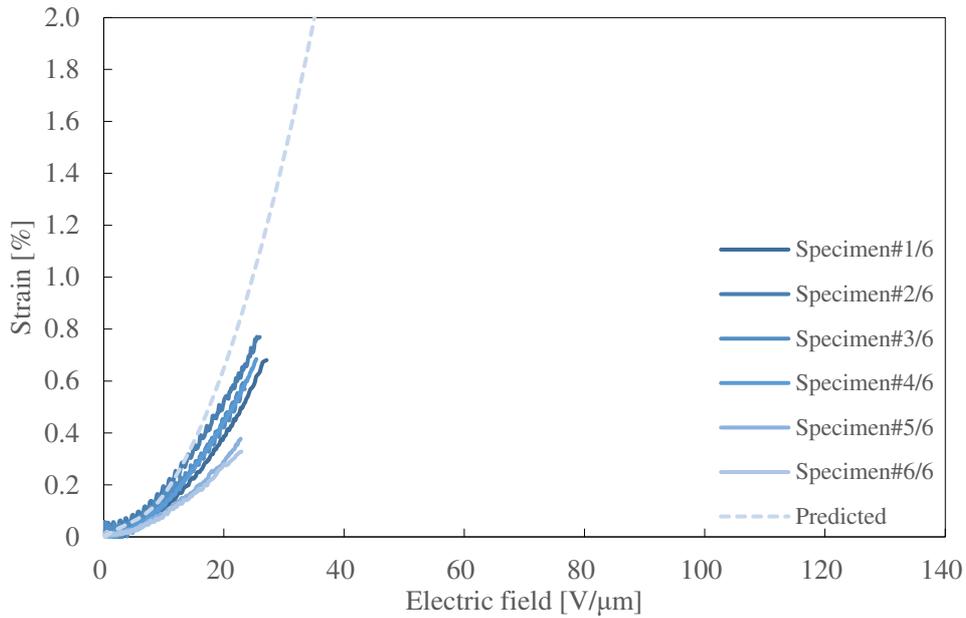


Fig. 3.6 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (15vol%) (With Triton).

まず、ひずみに関しては、どの試験片も電圧印加に従ってひずみが増加していることが分かる。そして、実測値と予測式の傾向は概ね一致しているが、Triton 添加系無充填ポリウレタンは実測値と予測値の差が大きくなった。この理由に関しては、エラストマーの弾性率ならびに比誘電率の影響が考えられる。DEA の電場印加実験における実測値を基に、予測値に代入する弾性率、比誘電率がいくつであれば、実測値と予測値が一致するのかを考える。弾性率に関しては、理論値が 2.08 であれば DEA の電場印加実験における実測線と予測線が一致する（弾性率の実測値は 1.08 である）。しかし、この理論値は Triton 無添加系無充填ポリウレタンの弾性率よりも高く、Triton の添加によりエラストマーの弾性率が低下する事象と矛盾するため、適切ではない。また、比誘電率に関しては、理論値が 0.72 であれば DEA の電場印加実験における実測線と予測線が一致する（比誘電率の実測値は 1.54 である）。しかし、この理論値は PU の比誘電率の文献値 (3.2~4.2)²⁷⁾ を大きく下回るため、こちらも適切ではない。以上のことから、Triton 添加系無充填ポリウレタンの実測値と予測値の差が大きくなった原因に関しては、現在不明である。しかし、電場印加に従ってひずみが増加しているため、マクスウェル応力は正常に作用していると考えられる。

次に、絶縁破壊電場でのひずみに関しては、チタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなっているが、詳細は下記で述べる。

Fig.3.7 は BaTiO₃/PU のチタン酸バリウムの体積分率と絶縁破壊電場の関係を示す。

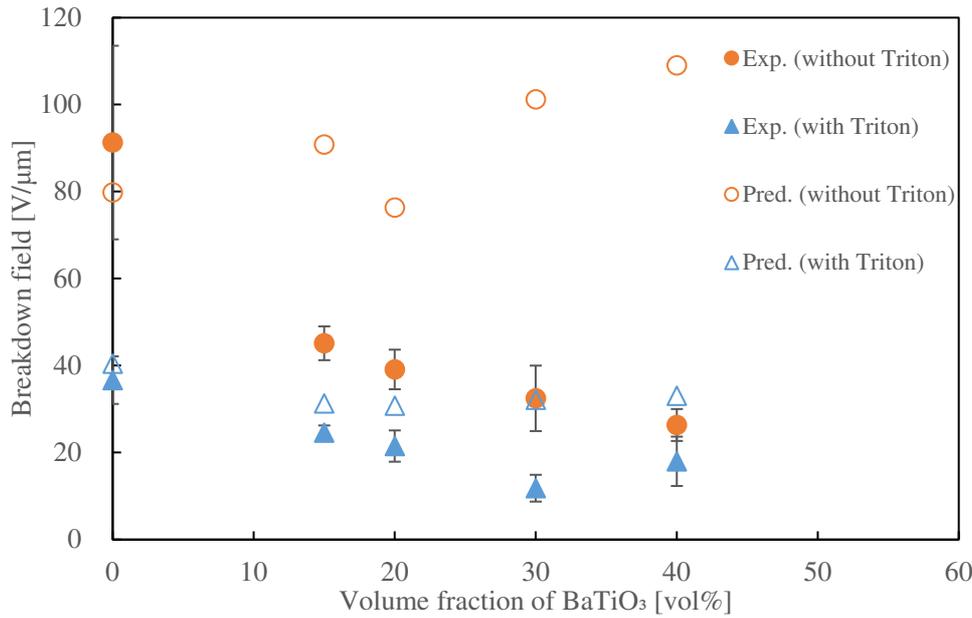


Fig. 3.7 Relation between volume fraction of BaTiO₃ and breakdown field for BaTiO₃/PU.

絶縁破壊電場の予測値（式 2.14 から導出）と実測値を比較した場合、無充填ポリウレタン（Triton 無添加）を除き、実測値は予測値に比べ、低いものであった。これは予測式がマクスウェル応力による電気機械的破壊のみを考慮したものであることが原因である。つまり、本予測式で考慮に入っていない内在的破壊や熱破壊、その他の影響により、予測値と実測値の差が大きくなったと考えられる。例えば、材料に電圧を印加すると、材料中の電子は加速されて動き出し、動き出した電子が材料の原子や分子に衝突して電子正孔対が作られる²⁸⁾。この電子正孔対が材料中に複数作られると材料中に電流が流れやすくなり、絶縁破壊が起きやすくなるため、材料の絶縁破壊よりも低い値で絶縁破壊が起きる。本実験においても、この様な現象が起こっていた可能性がある。また、Triton 無添加系における BaTiO₃/PU の絶縁破壊電場の予測値は Triton 添加系の予測値よりも大きくなった。式 (2.14) $E_b = 0.6 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}}$ より、絶縁破壊電場 E_b は弾性率 Y の 0.5 乗に比例し、比誘電率 ϵ_r の 0.5 乗に反比例することが分かる。Triton 無添加系において弾性率はチタン酸バリウムの複合により 9 倍に増加し、比誘電率はチタン酸バリウムの複合により 5 倍に増加した。対して、Triton 添加系において弾性率はチタン酸バリウムの複合により 3 倍に増加し、比誘電率はチタン酸バリウムの複合により 6 倍に増加した。つまり、Triton 無添加系における $\frac{Y}{\epsilon_r}$ ($= \frac{9}{5}$) の値が Triton 添加系における $\frac{Y}{\epsilon_r}$ ($= \frac{3}{6}$) の値より大きいことが分かる。そのため、Triton 無添加系においての絶縁破壊電場の予測値が Triton 添加系の予測値より高くなったと考えられる。

また、絶縁破壊電場は、Fig.3.7 に示す様に、チタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなり、体積分率の上昇に従って低下した。また、Triton の添加に

よって無添加の BaTiO₃/PU のそれよりも低くなった。

まず、チタン酸バリウムとの複合による絶縁破壊電場の低下の原因を述べる。Sikulskiyi ら²⁹⁾によると、粒子をエラストマーに複合した二相誘電体複合材料の場合、絶縁破壊電場は主に粒子の凝集率と大きさ、フィラーと母材の導電性の差の影響を受ける。つまり、複合材料の粒子の量に応じて、破壊経路は変化する (Fig.3.8)。粒子が母材よりも絶縁破壊電場が低い場合、破壊経路は粒子の表面を伝うことなく、粒子を通過する。ここで、BaTiO₃の絶縁破壊電場は 2~24V/μm²⁹⁾、PUの絶縁破壊電場は Fig.3.7 から 90V/μm である。無充填ポリウレタンの場合、破壊の様子は主に絶縁体を介して電気トリーが発生する。対して二相誘電体複合材料の場合、粒子が破壊経路を導く (破壊経路の形成) ため、電気トリーの進展が促進される。結果的に粒子複合材料では、粒子の介在によって絶縁破壊電場が低下する。

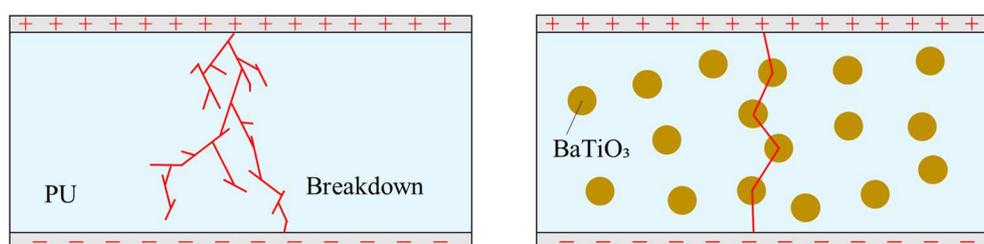


Fig. 3.8 Potential breakdown paths in dielectric composites illustrated based on the amount of filler particles²⁹⁾.

また、家田ら³⁰⁾によると、絶縁破壊電場はエラストマー内の不純物質に影響を受けると報告している。本実験においてもエラストマー内の BaTiO₃は不純物とみなすことができ、その性質と混合状態が絶縁破壊電場に大きく影響を与えた可能性がある。

次に、界面活性剤の添加による絶縁破壊電場の低下の原因を述べる。チタン酸バリウムと同様に、エラストマー内の界面活性剤は不純物とみなすことができ、その性質と混合状態が絶縁破壊電場に影響を与えた可能性がある。また、石田ら³¹⁾は、絶縁破壊電場は界面活性剤が数%では極大値を示し、それ以降、添加量が多くなると、界面活性剤そのものの低い破壊強度などの影響で低下することを報告している。本実験では、エラストマーに添加した界面活性剤は 20vol%と比較的多く添加したために絶縁破壊電場が低下したのではないかと考えられる。

さらに、絶縁破壊電場の予測値 (式 2.14) $E_b = 0.6 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}}$ より、絶縁破壊電場 E_b は弾性率 Y の 0.5 乗に比例し、比誘電率 ϵ_r の 0.5 乗に反比例する。よって、界面活性剤の添加により弾性率が低下し、比誘電率が増加したことにより絶縁破壊電場が低下したと考えられる。

また、絶縁破壊電場がばらついた要因は材料中の電場集中が考えられる。電場集中とは材

料表面の傷や材料内部の空隙などに電場が集中する現象であり、電場集中が起きると、やがてその部分で放電が起き、瞬時に放電が材料全体に広がり絶縁破壊する³²⁾。本実験で作製したエラストマーは溶媒の揮発や粒子の充填・添加を作製過程に経ている。そのため常に同じ精度の成膜が難しく、試験片ごとの微妙な違いが絶縁耐力のばらつきに影響した可能性がある。また Fig.3.9 は BaTiO₃/PU のチタン酸バリウムの体積分率と絶縁破壊電場でのひずみの関係を示し、Fig.3.10 は BaTiO₃/PU のチタン酸バリウムの体積分率と同電場(8V/μm)でのひずみの関係を示す。

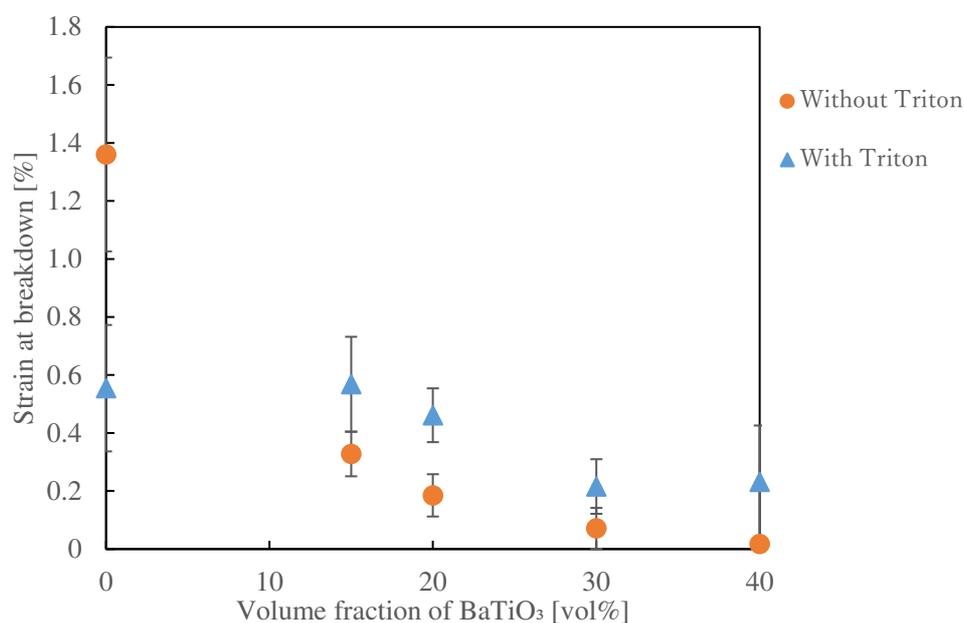


Fig. 3.9 Relation between volume fraction of BaTiO₃ and strain at breakdown for BaTiO₃/PU.

絶縁破壊電場でのひずみは、Fig.3.9 に示す様に、チタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなり、体積分率の上昇に従って低下した。この理由は上記でも述べた通り、絶縁破壊電場がチタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなったためである。また、絶縁破壊電場でのひずみは Triton の添加によって無添加ポリウレタンを除き、無添加の BaTiO₃/PU のそれよりも高くなった。ここで、式(2.3) $S_y = \frac{\nu \epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2$ より、ひずみは弾性率 Y に反比例し電場 E の 2 乗に比例するため、 Y の減少率が E の減少率の 2 乗を上回ればひずみが増加すると分かる。つまり、本研究では Triton の添加によって、弾性率の低下の影響が絶縁破壊電場の低下の影響を上回ったため、絶縁破壊電場でのひずみは無添加ポリウレタンを除き、無添加の BaTiO₃/PU のそれよりも高くなった。

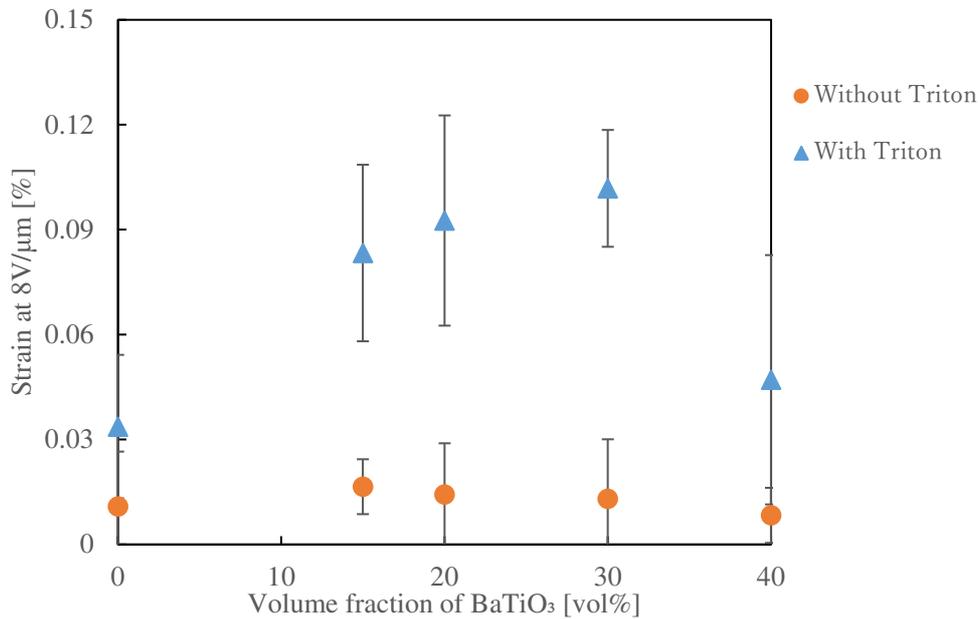


Fig. 3.10 Relation between volume fraction of BaTiO₃ and strain at 8V/μm for BaTiO₃/PU.

一方、絶縁破壊電場は試験片によって異なるため、各試験片のひずみを同電場（8V/μm）で比較したところ、同電場でのひずみは、Triton 無添加系ではチタン酸バリウムを複合しても、無充填ポリウレタンと同等の値を示した。ここで、式 (2.3) $S_y = \frac{\nu \epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2$ より、ひずみは比誘電率 ϵ_r に比例し弾性率 Y に反比例するため、 ϵ_r の増加率が Y の増加率と等しければ、ひずみは変わらないと分かる。つまり、本研究では Triton の無添加系において、チタン酸バリウムの複合における比誘電率の増加の影響が弾性率の増加の影響を打ち消したため、同電場でのひずみは、Triton 無添加系ではチタン酸バリウムを複合しても、無充填ポリウレタンと同等の値を示した。

同電場でのひずみは、Triton 添加系ではチタン酸バリウムの複合によって、無充填ポリウレタンのそれよりも高くなり、体積分率の上昇に従って増加した。ここで、式 (2.3) $S_y = \frac{\nu \epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2$ より、ひずみは比誘電率 ϵ_r に比例し弾性率 Y に反比例するため、 ϵ_r の増加率が Y の増加率を上回れば、ひずみが増加すると分かる。つまり、本研究では Triton の添加系において、チタン酸バリウムの複合における比誘電率上昇の効果が弾性率上昇の効果を上回ったため、同電場でのひずみは、Triton 添加系ではチタン酸バリウムの複合によって、無充填ポリウレタンのそれよりも高くなり、体積分率の上昇に従って増加した。

また、Triton の添加によって、無添加の BaTiO₃/PU のそれよりも高くなり約 3~9 倍になっていた。この原因に関して、界面活性剤の残留によるエラストマーの弾性率の低下、または界面活性剤によるチタン酸バリウムの一様な分散によるエラストマーの高誘電率化が挙げられる。

3.2 ナノクレイ添加の影響

3.2.1 DEA の長手方向のひずみ (NC/PU)

Fig.3.11 は NC/PU のナノクレイの体積分率と絶縁破壊電場の関係を示す。

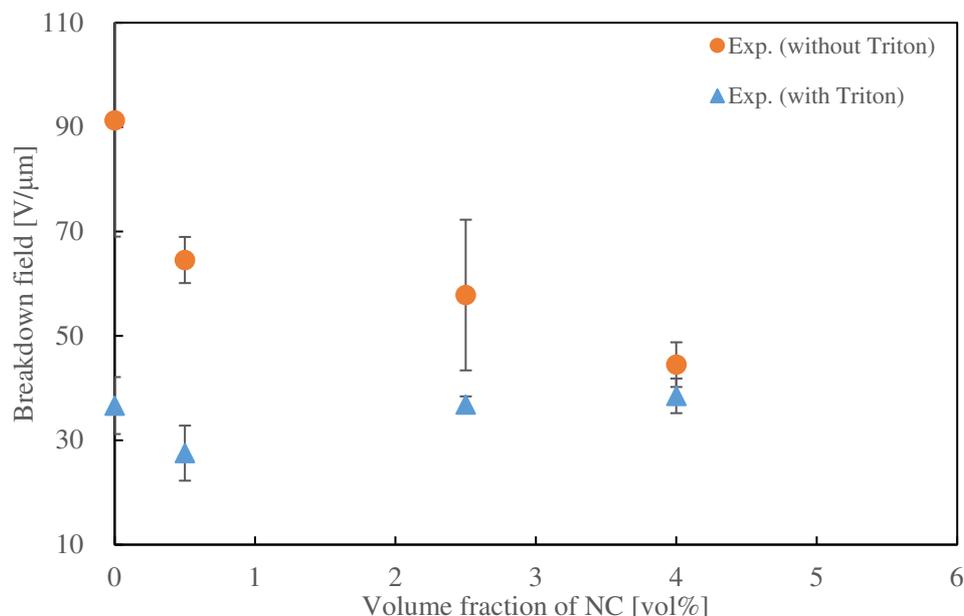


Fig. 3.11 Relation between volume fraction of NC and breakdown field for NC/PU.

絶縁破壊電場は、Fig.3.11 に示す様に、Triton 無添加系では、ナノクレイの添加によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなり、体積分率の上昇に従って低下した。また、Triton 添加系ではナノクレイを添加しても無添加ポリウレタンのそれと同等の値であった。ここで、まず Triton 無添加系に注目する。絶縁破壊電場が低下した原因としては、ナノクレイを均一に分散できておらず、ナノクレイの凝集体が影響を及ぼした可能性がある。一般にナノ粒子に関しては表面エネルギーが大きいため二次凝集を起こしやすく、それ故、混練効率の高い設備でポリマーと混練しても完全層剥離型ナノ複合材料の生成が困難との報告^{13,14)}がある。前項でも述べた通り、絶縁破壊電場はエラストマー内の不純物質に影響を受ける。本実験においてもエラストマー内の NC の凝集体は不純物とみなすことができ、その性質と混合状態が絶縁破壊電場に大きく影響を与えた可能性がある。

次に Triton 添加系に注目する。Triton 添加系では、ナノクレイの添加により絶縁破壊電場が低下していない。これは、界面活性剤の添加がナノクレイの表面エネルギーを低下させたためにナノクレイの凝集体が減ったことが考えられる。これにより、ナノクレイが電気トリ一の進展を抑制し、絶縁破壊電場が低下しなかったと考えられる。いずれにせよ、電気トリ

一進展の抑制をするためには、完全層剥離型ナノ複合材料の形成が重要であり、それを確認するために表面観察ならびに断面観察を行い、ナノクレイの均一分散の定量的評価をする必要があるが、本研究ではそこまで及んでいない。また、絶縁破壊電場は Triton の添加によって無添加の NC/PU のそれよりも低くなった。この原因に関しては、BaTiO₃/PU の場合と同様に、界面活性剤の添加における絶縁破壊電場の低下が挙げられる。

Fig.3.12 は NC/PU のナノクレイの体積分率と絶縁破壊時のひずみの関係を示し、Fig.3.13 は NC/PU のナノクレイの体積分率と同電場でのひずみの関係を示す。絶縁破壊電場でのひずみは、Fig.3.12 に示す様に、Triton 無添加系では、ナノクレイの複合によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなり、体積分率の上昇に従って低下した。この理由は上記の通り、絶縁破壊電場がナノクレイの複合によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなったためである。また、絶縁破壊電場でのひずみは、Triton 添加系では、ナノクレイを添加しても無添加ポリウレタンのそれと同等の値を示した。この原因に関しては、Triton 添加系では、絶縁破壊電場が変化していないためだと考えられる。また、絶縁破壊電場でのひずみは Triton の添加によって無添加の NC/PU のそれよりも低くなった。この理由は上記でも述べた通り、絶縁破壊電場が Triton の添加によって無添加 NC/PU のそれよりも低くなったためである。

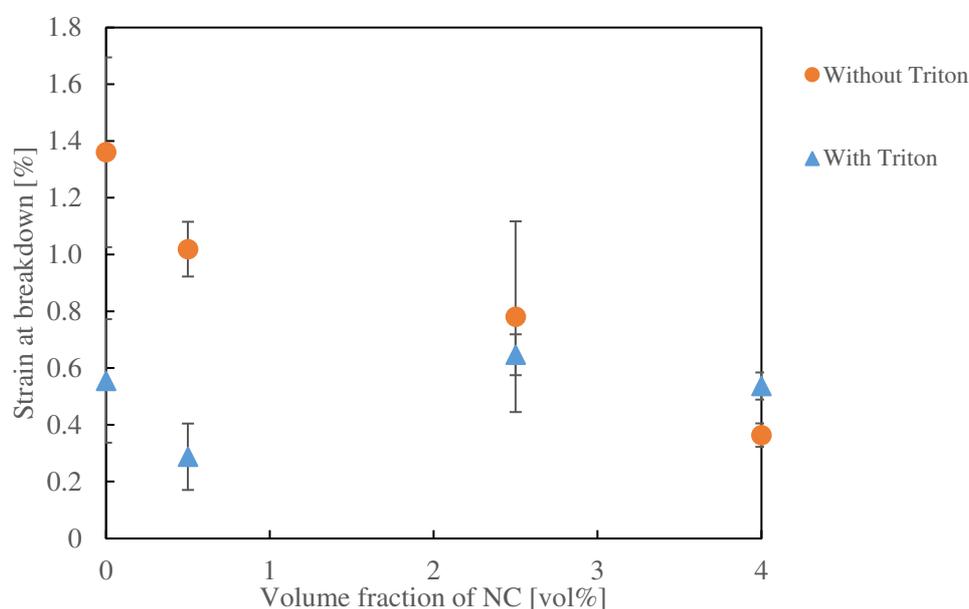


Fig. 3.12 Relation between volume fraction of NC and strain at breakdown for NC/PU.

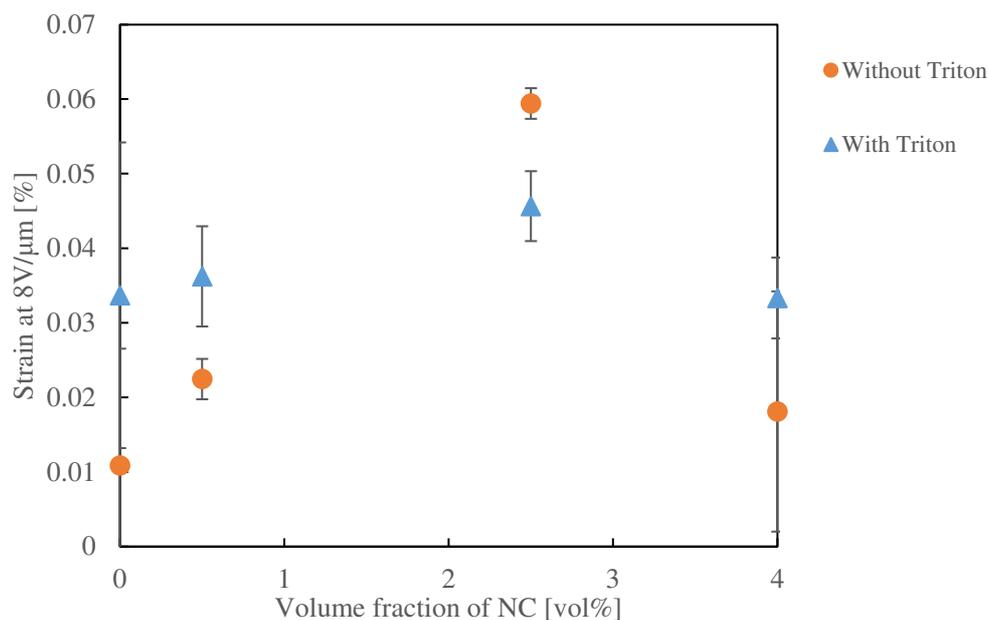


Fig. 3.13 Relation between volume fraction of NC and strain at 8V/μm for NC/PU.

一方、絶縁破壊電場は試験片によって異なるため、各試験片のひずみを同電場 (8V/μm) で比較したところ、同電場でのひずみは、Triton 無添加系ではナノクレイの添加量が 2.5vol% の場合を除きナノクレイを添加しても、無添加ポリウレタンと同等の値を示した。また、Triton 添加系ではナノクレイを添加しても、無添加ポリウレタンと同等の値を示した。この理由に関して、本来ならば、ナノクレイの添加によりエラストマーの弾性率が増加することで同電場でのひずみは低下するはずである。しかし、本実験では同電場でのひずみが、ナノクレイを添加しても、無添加ポリウレタンと同等の値を示している。この原因に関しては今後の検討課題である。また、同電場でのひずみは、ナノクレイの添加量が 2.5vol% の場合を除き Triton の添加によって、無添加の NC/PU のそれよりも高くなっていった。この原因に関して、チタン酸バリウムの場合と同様に界面活性剤の残留によるエラストマーの軟化が挙げられる。

3.3 界面活性剤・ナノクレイ添加の影響

3.3.1 ナノクレイの添加による弾性率への影響 (BaTiO₃/NC/PU)

Fig.3.14 に BaTiO₃/NC/PU のナノクレイの体積分率と弾性率の関係を示す。

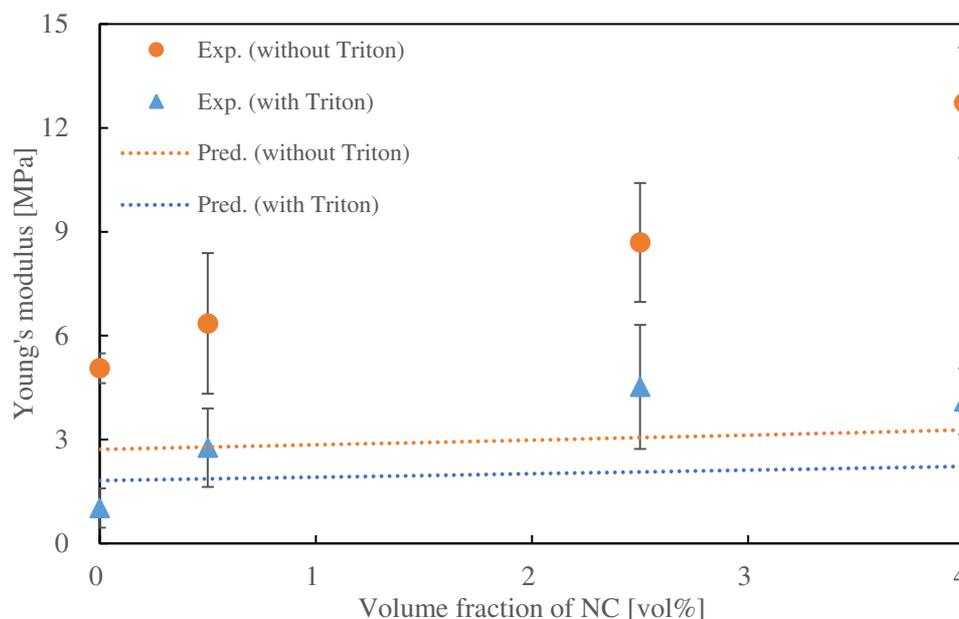


Fig. 3.14 Relation between volume fraction of NC and Young's modulus for BaTiO₃/NC/PU.

まず、BaTiO₃/PU の弾性率と BaTiO₃/NC/PU の弾性率を比較する。図より、弾性率はナノクレイの添加によって BaTiO₃/PU のそれよりも高くなり、体積分率の上昇に従って上昇した。次に Triton 無添加系の弾性率と Triton 添加系の弾性率を比較する。図より、弾性率は Triton の添加によって無添加系のそれより低い値を示すことが分かる。これらから、Triton を添加することで界面活性剤の残留によりエラストマーが軟化したことが確認できる。そして、弾性率の予測値と実測値を比較した結果、Triton 無添加系の弾性率の値、Triton 添加系の弾性率はともに実測値が予測値より高くなっている。これも BaTiO₃/PU の場合と同様であると考えられる。本実験で用いた材料の弾性率比は BaTiO₃ : NC : PU=110000 : 2700 : 3 であった。従って、前項でも述べた母材と介在物の弾性比が高いために、Triton 無添加系においては実測値と予測値の差が出たのではないかと考える。

一方、Triton 添加系においては、前節で記載した通り界面活性剤（ボイド）の影響が考えられる。しかし、チタン酸バリウム複合ポリウレタンの場合とは違い、実測値は予測値よりも高くなった（ボイドの体積分率が高い材料の有効剛性は高く評価されるはずである）。この原因に関しては今後の検討課題である。

3.3.2 DEA の長手方向のひずみ (BaTiO₃/NC/PU)

Fig.3.15 は BaTiO₃/NC/PU のナノクレイの体積分率と絶縁破壊電場の関係を示す。

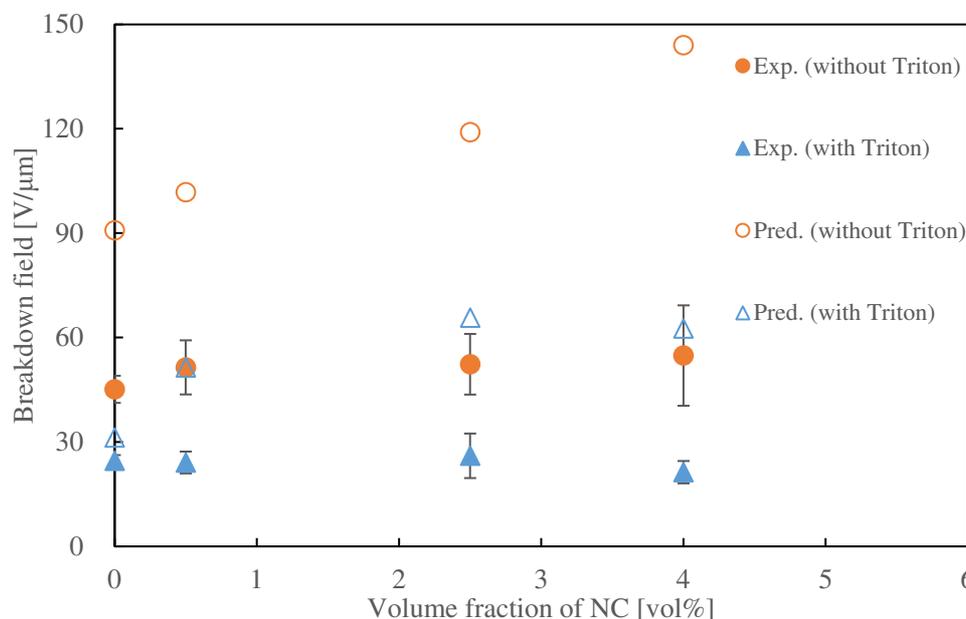


Fig. 3.15 Relation between volume fraction of NC and breakdown field for BaTiO₃/NC/PU.

絶縁破壊電場は、Fig.3.15 に示す様に、Triton 無添加系ではナノクレイの添加によって無添加ポリウレタンのそれよりも高くなり、Triton 添加系ではナノクレイを添加しても無添加ポリウレタンのそれと同等の値であった。ここで、ナノクレイ無添加系と添加系の絶縁破壊電場の値について t 検定を行った結果、統計的に有意差は認められなかった。しかし、これだけで、絶縁破壊電場に対してナノクレイ添加の影響がないとは結論付けることは早計である。よって、以下にナノクレイの添加の影響について考察する。Triton 無添加系において、ナノクレイの添加により絶縁破壊電場が向上した理由は、ナノクレイが電場印加時の電気トリーの進展を抑制したからだと考える。本実験が参考に行っている今井らの実験結果⁶⁾によると、層状シリケート化合物を 5wt% 添加したエポキシ樹脂の絶縁破壊強さは無充填エポキシ樹脂の絶縁破壊強さよりも 10% ほど高くなっている。これは、樹脂中にナノスケールで分散した層状シリケート化合物が電気トリーの進展を妨げる (Fig.3.16) ために電気トリーの進展速度が遅くなり、結果的に破壊電場が向上したからだと考える。本実験でも上記のことが起こった可能性があり、実際に、ナノクレイの添加により絶縁破壊電場は Triton 無添加系で、ナノクレイの体積分率が低い順に 14%、16%、22% 増加していた。しかし、こちらも試料の表面観察、断面観察を行い、ナノクレイの均一分散の定量的に評価する必要がある。また、Triton 添加系において、絶縁破壊電場が向上しなかった原因として、前項で述べた

Triton による絶縁破壊電場の低下がナノクレイによる絶縁破壊電場の向上の効果を打ち消したものに起因していると考えている。また, Triton の添加によって無添加の BaTiO₃/NC/PU のそれよりも低くなった。この原因に関しては, BaTiO₃/PU の場合と同様に, 界面活性剤の添加における絶縁破壊電場の低下が挙げられる。

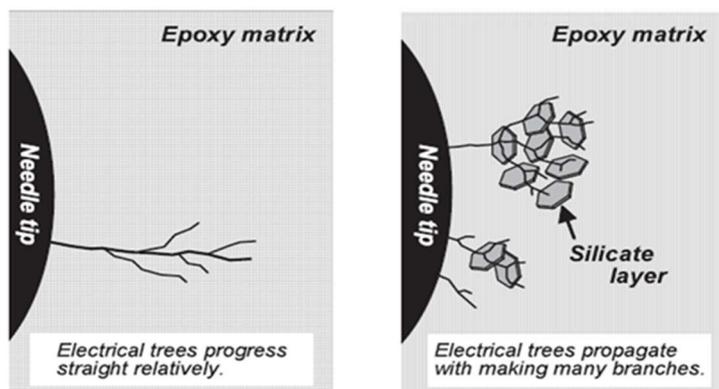


Fig. 3.16 Estimate of branches formed by the dispersed silicates in the nanocomposite⁶⁾.

また Fig.3.17 は BaTiO₃/NC/PU のナノクレイの体積分率と絶縁破壊電場でのひずみの関係を示し, Fig.3.18 は BaTiO₃/NC/PU のナノクレイの体積分率と同電場 (8V/μm) でのひずみの関係を示す。絶縁破壊電場でのひずみは, Fig.3.17 に示す様に, ナノクレイの添加によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなり, 体積分率の上昇に従って低下した。ここで, 式 (2.3) $S_y = \frac{v\epsilon_0\epsilon_r}{Y} E^2$ より, ひずみは弾性率 Y に反比例し電場 E の 2 乗に比例するため, Y の増加率が E の増加率の 2 乗を上回ればひずみは減少すると分かる。つまり, 本研究では Triton 無添加系においてはナノクレイの添加によって, 弾性率の増加の影響が絶縁破壊電場の増加の影響を上回ったため, 絶縁破壊電場でのひずみは, ナノクレイの添加によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなった。

Triton 添加系においてはナノクレイの添加による弾性率の増加の影響により, 絶縁破壊電場でのひずみは, ナノクレイの添加によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなった。

また, 絶縁破壊電場でのひずみは Triton の添加によって, 無添加の BaTiO₃/NC/PU のそれよりも高くなった。ここで, 式 (2.3) $S_y = \frac{v\epsilon_0\epsilon_r}{Y} E^2$ より, ひずみは弾性率 Y に反比例し電場 E の 2 乗に比例するため, Y の減少率が E の減少率の 2 乗を上回ればひずみは増加すると分かる。つまり, 本研究では Triton 添加によって, 弾性率の減少の影響が絶縁破壊電場の減少の影響を上回ったため, 絶縁破壊電場でのひずみは, Triton 添加によって無添加の BaTiO₃/NC/PU のそれよりも高くなった。

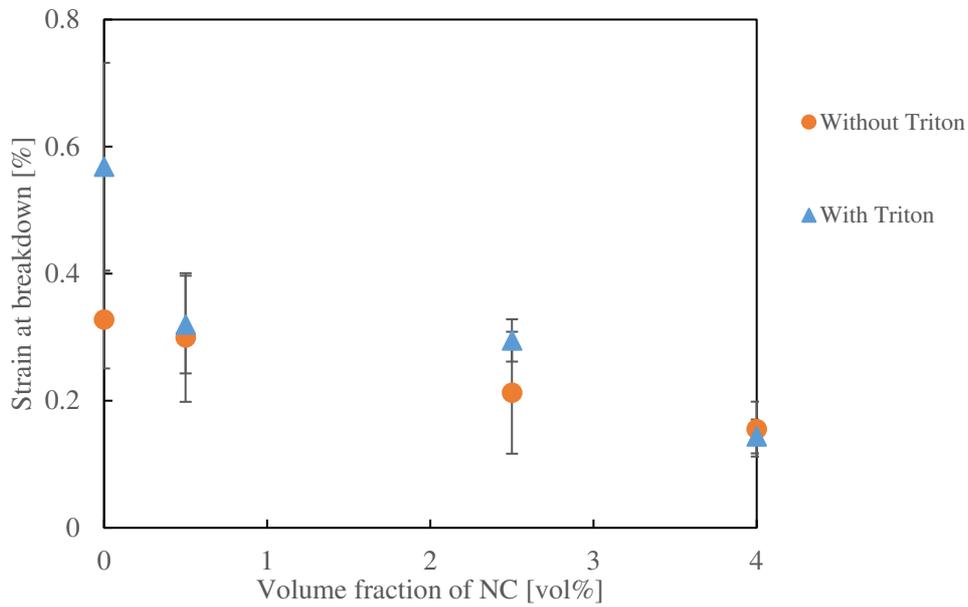


Fig. 3.17 Relation between volume fraction of NC and strain at breakdown for BaTiO₃/NC/PU.

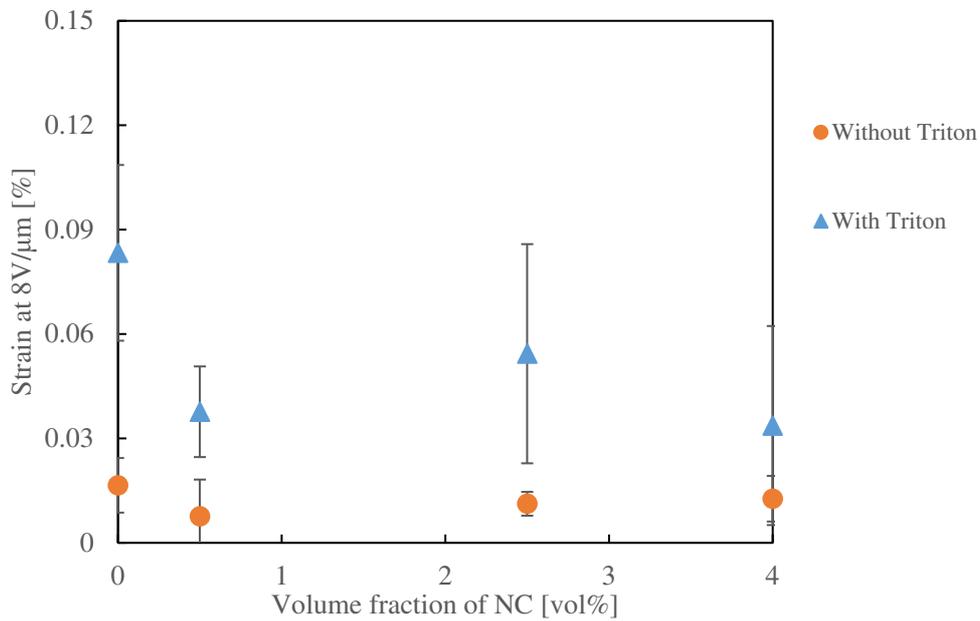


Fig. 3.18 Relation between volume fraction of NC and strain at 8V/μm for BaTiO₃/NC/PU.

絶縁破壊電場は試験片によって異なるため、各試験片のひずみを同電場（8V/μm）で比較したところ、同電場でのひずみは、ナノクレイの添加によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなった。ここで、式 (2.3) $S_y = \frac{\nu \epsilon_0 \epsilon_r}{Y} E^2$ より、ひずみは弾性率 Y に反比例するため、

Yの増加により、ひずみは低下すると分かる。つまり、本研究ではナノクレイの添加における弾性率の増加の影響のため、同電場でのひずみは、ナノクレイの添加によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなった。また、同電場でのひずみは Triton 添加系が Triton 無添加系よりも高い値を示した。これは、Triton の添加による弾性率の低下の影響のため同電場でのひずみは Triton 添加系が Triton 無添加系よりも高い値を示した。

第四章 結言

本研究では、チタン酸バリウムを充填しナノクレイを添加した誘電エラストマーにおいて、界面活性剤の添加がチタン酸バリウムやナノクレイの分散性、ひいては複合体の誘電率や絶縁破壊電場、DEA 性能に与える影響についても調査した。得られた知見を以下に記す。

1. BaTiO₃/PU の絶縁破壊時のひずみは、界面活性剤の有無に関わらず、チタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも低くなり、体積分率の上昇に従って低下した。これは、チタン酸バリウム充填による絶縁破壊電場低下の影響である。
2. BaTiO₃/PU の同電場 (8V/μm) でのひずみは、界面活性剤添加系においてチタン酸バリウムの複合によって無充填ポリウレタンのそれよりも大きくなった。これは、界面活性剤添加によるエラストマーの弾性率低下ならびに比誘電率増加の影響である。
3. NC/PU の絶縁破壊電場は、界面活性剤の有無に関わらず、ナノクレイの添加によって無添加ポリウレタンのそれよりも低くなった。この原因に関しては、ナノクレイの凝集が可能性として挙げられる。
4. BaTiO₃/NC/PU の絶縁破壊電場は、界面活性剤無添加系においてナノクレイの添加によって BaTiO₃/PU のそれよりも高くなった。この原因に関しては、ナノクレイによる電気トリートメントの抑制が可能性として挙げられる。
5. BaTiO₃/NC/PU の絶縁破壊電場は、界面活性剤添加系においてナノクレイを添加しても BaTiO₃/PU のそれと同等の値となった。この原因に関しては、界面活性剤によるナノクレイの凝集抑制が可能性として挙げられる。

以上、本研究ではチタン酸バリウムを複合した誘電エラストマーの物性およびアクチュエータの性能に対する添加剤（界面活性剤ならびにナノクレイ）の影響を明らかにした。得られた知見は複合系 DEA の現象理解を促進しうるものである。

参考文献

- 1) 長田義仁, 「ソフトアクチュエータ開発の最前線ー人工筋肉の実現をめざして」,
エヌ・ティー・エス, 2004
- 2) 奥崎秀典, 精密工学会誌, 80 (8) , 709-712 (2014)
- 3) A.K. Mishra, Science Robotics, 38(5), (2020)
- 4) イーメックス株式会社, <http://www.eamex.co.jp/features/koubunshi/koubunshi/>
- 5) E.Acome, et al., Science, 359, 61-65 (2018)
- 6) 今井隆浩, 電学論 A, 124 (11) , 1065-1072 (2004)
- 7) ナノコンポジット絶縁材料のアドバンテージとポテンシャル,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/ieejfms/132/2/132_2_NL2_3/_pdf
- 8) 水野義久, 粉体工学会誌, 30 (6) , 435-441 (1993)
- 9) 目黒謙次郎, 工業化学雑誌, 58 (11) , 905-907 (1955)
- 10) PROSPECTOR®, <https://plastics.ulprospector.com/datasheet/e68004/septon-2063>
- 11) 田中哲朗, 「チタン酸バリウムとその応用」, オーム社 (1955)
- 12) 京セラ, 西垣政浩他, 積層セラミックコンデンサおよびその製法, 特許第 4859593 号
- 13) 中條澄, 「ナノコンポジットの世界」, 工業調査会 (2000)
- 14) 中條澄, 「ポリマー系ナノコンポジットー基礎から最新展開まで」, 工業調査会 (2003)
- 15) クニミネ工業, https://www.kunimine.co.jp/products/kunipia_sumecton.html
- 16) 中條澄, 「ポリマー系ナノコンポジットの製品開発」, フロンティア出版 (2004)
- 17) 角田光雄, 「界面活性剤の機能と利用技術」, シーエムシー出版 (2000)
- 18) 東郷敬一郎, 「材料強度解析学ー基礎から複合材料の強度解析まで」, 内田老鶴團 (2004)
- 19) 江莞他, 日本金属学会誌, 62(11), 1018-1024 (1998)
- 20) C. J. F. Bottcher: Rec. trav. chim 64, 47 (1945)
- 21) 花房廣明, 高分子論文集, 35(5), 277-282 (1978)
- 22) 志賀徹也, 日本ゴム協会誌, 53, 658-665 (1980)
- 23) K.naito, Sensors and Actuators A: Physical, 332(12),113-143
- 24) H.J.Bohm, ILSB Report, 206(11),(2015)
- 25) R.Christensen, J.Mech.Phys.Solids, 40(12), 69-73(1992)
- 26) CAR Pearce, Br.J.Appl.Phys, 6(10), 358(1955)
- 27) 山本ビニター株式会社, <https://www.vinita.co.jp/sitemap.html>
- 28) 鷹野致和他, 電気学会雑誌, 90 (11), 79-88 (1970)
- 29) S.Sikulskiy, Actuators, 137(10), (2021)
- 30) 家田正之, 電気学会雑誌, 95 (5) , 361-364 (1975)
- 31) 石田政義, 電学論 A, 111 (11) , 1013-1022, (1991)
- 32) 西島茂弘他, プラズマ・核融合学会誌, 83 (1), 39-43 (2007)

- 33) 三谷友彦, 日本電磁波エネルギー応用学会機関誌, 3 (1), 7-10 (2017)
- 34) 複素誘電率 https://hapislab.org/public/makino/materials/20071030_TanDel.pdf

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なるご指導をいただきました内藤圭史助教、屋代如月教授に心より深く感謝申し上げます。LCRメータをお貸し頂いたうえ、数々の有益な助言をくださった岐阜大学の玉川浩久准教授ならびに佐々木実教授、新田高洋准教授、永井学志准教授に厚く御礼申し上げます。また、試料であるPU（Kuraray製）、BaTiO₃（富士チタン工業製）、NC（クニミネ工業製）を御提供くださった各企業様に厚く御礼申し上げます。最後に、常日頃の議論を通じて多くの知識や示唆をいただいた屋代・内藤研究室の学友の皆様感謝致します。なお、本研究はJSPS科研費19H02094（基盤研究B、コンポジットとスーパーキャパシタによるソフトアクチュエータ高発生力化技術の開発）の助成を受けたものです。

第五章 付録

5.1 複素誘電率

コンデンサに誘電体を挿入した場合、電界を印加すると、誘電体に分極が発生する。この分極が大きいほど誘電率は高くなる。また、分極する際は、電子やイオンの移動が抵抗となるため、分極の応答は電界に対して遅れることが分かっている。式 (5.1) に誘電率と印加電界の関係式を示す。

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (5.1)$$

\mathbf{D} は電束密度のベクトル場、 ε_0 は真空の誘電率、 ε_r は誘電体の比誘電率、 \mathbf{E} は印加電界のベクトル場である。一般的に誘電率は交流電場下で測定されるため、印加電界を時間関数の交流電場 $E(t)$ 、それに応答する電束密度を $D(t)$ として、 $D(t)$ が $E(t)$ に対して位相 δ の遅れを生じると仮定すると $E(t)$ と $D(t)$ はそれぞれ式 (5.2)、式 (5.3) と表せる。式中の j は虚数単位、 ω は角周波数、 E_0 は直流電場、 D_0 は E_0 に対する電束密度である。

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (5.2)$$

$$D(t) = D_0 e^{j(\omega t - \delta)} \quad (5.3)$$

式 (5.1) から式 (5.3) より $E(t)$ と $D(t)$ は以下の関係式で表せる。

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r E(t) \quad (5.4)$$

これを解くと誘電体の比誘電率は以下の式で表せる。

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (5.5)$$

ε_r は複素誘電率^{33,34)} と呼ばれ、実部は誘電体の比誘電率、虚部は誘電損失を表している。この時の誘電率の実部 ε_r' と誘電率の虚部 ε_r'' は、それぞれ以下の式で表せる。

$$\varepsilon_r' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (5.7)$$

これらの比をとると、式 (5.8) で示すような誘電正接 $\tan \delta$ を得られる。さらに、 $\tan \delta$ はコンデンサの損失係数と一致するため、式 (5.9) の様にも表せる。

$$\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \tan \delta \quad (5.8)$$

$$\tan \delta = \frac{G}{\omega C} \quad (5.9)$$

$\tan \delta$ は位相の遅れにより生じる誘電体内部のエネルギー損失の割合を表しており、温度や周波数に依存する。特に高温と低周波であるほど値が大きくなる。

5.2 誘電体の誘電率の導出過程

まず、DEA を Fig. 5.1 に示す等価な RC 並列回路と置き換える。DEA のキャパシタンスを C 、コンダクタンスを $G (=1/R)$ とすると、アドミタンス Y は以下の式で表せる。式中の j は虚数単位、 ω は角周波数である。

$$Y = G + j\omega C \quad (5.10)$$

電極間距離を d 、電極面積を A 、誘電体の比誘電率を ϵ'_r とすれば、キャパシタンス C は式 (5.11) で表せる。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon'_r A}{d} \quad (5.11)$$

式 (5.9) と式 (5.11) よりコンダクタンス G は式 (5.12) で表せる。

$$G = \omega \frac{\epsilon_0 \epsilon''_r A}{d} \quad (5.12)$$

よって、アドミタンス Y は式 (5.5), (5.11), (5.12) を用いると以下の式で表せる。

$$\begin{aligned} Y &= \omega \frac{\epsilon_0 \epsilon''_r A}{d} + j \frac{\epsilon_0 \epsilon'_r A}{d} \\ &= \omega \frac{\epsilon_0 (j\epsilon'_r + \epsilon''_r) A}{d} \\ &= j\omega \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \end{aligned} \quad (5.13)$$

この RC 回路の合成インピーダンス Z を以下の式で定義する。

$$Z = \text{Re}(Z) - j\text{Im}(Z) \quad (5.14)$$

インピーダンス Z はアドミタンス Y の逆数で表せるため、式 (5.15) のように表せる。

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{d}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_r A} \quad (5.15)$$

式 (5.14) と式 (5.15) を用いて、 ϵ_r について解くと

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{d}{j\omega \epsilon_0 A \{\text{Re}(Z) - j\text{Im}(Z)\}} \\ &= \frac{d}{j\omega \epsilon_0 A \{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2\}} \{\text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)\} \\ &= \frac{d}{\omega \epsilon_0 A \{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2\}} \{\text{Im}(Z) - j\text{Re}(Z)\} \end{aligned} \quad (5.16)$$

式 (5.2) と式 (5.10) の実部と虚部をそれぞれ比較すると、

$$\epsilon'_r = \frac{d \cdot \text{Im}(Z)}{\omega \epsilon_0 A \{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2\}} \quad (5.17)$$

$$\epsilon''_r = \frac{d \cdot \text{Re}(Z)}{\omega \epsilon_0 A \{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2\}} \quad (5.18)$$

式 (5.17) と式 (5.18) を解くことで誘電体の誘電率を得られる。

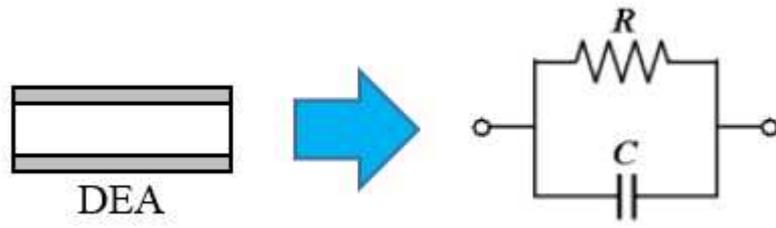


Fig. 5.1 Replaced DEA model with RC parallel circuit.

5.3 Eshelby の等価介在物法・Mori-Tanaka 理論

不均質物（分散質）を多数含んでいる複合材料に Mori-Tanaka 理論と Eshelby の等価介在物法を適用した例を以下に示す¹⁸⁾。Fig. 5.2 (a) に示すように、無限体中に多数の楕円体不均質介在物が体積分率 f の割合で存在し、無限遠方で作用応力 σ を受けている場合を考える。マトリックス D - Ω の弾性係数は D_0 で、楕円体不均質物 Ω の弾性係数は D_r である。Fig. 5.2(a)は、Mori-Tanaka の平均場理論より、Fig. 5.2(b)に示すような作用応力 σ を受け、Mori-Tanaka の平均応力 $\tilde{\sigma}$ が存在するマトリックス中に分散質が存在する問題と見なすことができる。

Fig. 5.2(b)に対して Eshelby の等価介在物法を適用する。Mori-Tanaka の平均応力 $\tilde{\sigma}$ は平均ひずみ $\tilde{\varepsilon}$ と次式の関係にある。

$$\tilde{\sigma} = D_0 \tilde{\varepsilon} \quad (5.19)$$

したがって、Fig. 5.2(b)の場合について、 Ω 内および D - Ω 内の応力は

$$\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt} = D_r(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt}) \quad \text{in } \Omega \quad (5.20)$$

$$\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt} = D_0(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt}) \quad \text{in } D - \Omega \quad (5.21)$$

で与えられる。ここで、 $\hat{\varepsilon}$ は Ω により乱される前の一様ひずみを表し、 ε^{pt} 、 σ^{pt} は不均質介在物 Ω により乱された変動ひずみ、変動応力を表す。

Fig. 5.2(b)は Fig. 5.2(c)のように等価介在物により置き換えることができるので、Fig. 5.2(c)の場合の Ω 内および D - Ω 内の応力は、

$$\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt} = D_0(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt} - \varepsilon^*) \quad \text{in } \Omega \quad (5.22)$$

$$\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt} = D_0(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt}) \quad \text{in } D - \Omega \quad (5.23)$$

となる。

ここで、 ε^* は介在物 Ω の固有ひずみを表す。Fig. 5.2 の (b) と (c) が等価となるための条件は、介在物 Ω 内の応力に関して、次式が成立することである。

$$\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt} = D_r(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt}) = D_0(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt} - \varepsilon^*) \quad (5.24)$$

また、マトリックスに作用している平均応力は $\sigma + \tilde{\sigma}$ で、不均質物の応力は $\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt}$ であるので、複合材料の巨視的応力 σ は次式で表される。

$$\sigma = (1 - f)(\sigma + \tilde{\sigma}) + f(\sigma + \tilde{\sigma} + \sigma^{pt}) \quad (5.25)$$

したがって、 $\tilde{\sigma}$ および $\tilde{\varepsilon}$ は次式で与えられる。

$$\tilde{\sigma} = -f\sigma^{pt} = -fD_0(S - I)\varepsilon^* \quad (5.26)$$

$$\tilde{\varepsilon} = -f(S - I)\varepsilon^* \quad (5.27)$$

ここで、 I は 4 階の単位テンソルを表す。式 (5.27) を式 (5.24) に代入することにより、未知の固有ひずみ ε^* が次式で与えられる。

$$\varepsilon^* = -[(1 - f)\{(D_r - D_0)S + D_0\} + fD_r]^{-1}(D_r - D_0)\hat{\varepsilon} \quad (5.28)$$

複合材料における巨視的ひずみとマトリックスおよび強化材の微視的平均ひずみの間には、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (1 - f)(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon}) + f(\hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^{pt}) \\ &= \hat{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon} + f\varepsilon^{pt} \end{aligned} \quad (5.29)$$

が成立する。よって、

$$\varepsilon = \hat{\varepsilon} + f\varepsilon^* \quad (5.30)$$

となる。上式に式 (5.28) を代入し整理すると、次式のように、複合材料のひずみ-応力関係

すなわち構成式が得られる.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon} &= [\mathbf{I} - f\{(1-f)(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\} + f\mathbf{D}_r]^{-1}(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{D}_0^{-1}\boldsymbol{\sigma} \\ &= [(1-f)\{(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\} + f\mathbf{D}_r]^{-1}\{(1-f)(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\}\mathbf{D}_0^{-1}\boldsymbol{\sigma}\end{aligned}\quad (5.31)$$

応力-ひずみ関係は

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}_0\{(1-f)(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\}^{-1}[(1-f)\{(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\} + f\mathbf{D}_r]\boldsymbol{\varepsilon}\quad (5.32)$$

となり, 複合材料の弾性係数は

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0\{(1-f)(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\}^{-1}[(1-f)\{(\mathbf{D}_r - \mathbf{D}_0)\mathbf{S} + \mathbf{D}_0\} + f\mathbf{D}_r]\quad (5.33)$$

で与えられる.

Eshelby のテンソルにおいては, 各成分間に

$$S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk}\quad (5.34)$$

の関係が成立し, 工学ひずみを用いてマトリックスを表示すると以下ようになる.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2S_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{3131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{1212} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x^* \\ \varepsilon_y^* \\ \varepsilon_z^* \\ \gamma_{yz}^* \\ \gamma_{zx}^* \\ \gamma_{xy}^* \end{pmatrix}\quad (5.35)$$

無限体 (マトリックス) のポアソン比を ν_0 とし, Eshelby のテンソルの各成分を介在物の形状に対して記述すると以下ようになる.

回転軸を z 軸とした回転楕円体介在物 (Fig. 2.15 において, $a_1 = a_2$) に対して

$$\begin{aligned}S_{1111} &= S_{2222} = \frac{3}{8(1-\nu_0)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2-1} + \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left\{ 1 - 2\nu_0 - \frac{9}{4(\alpha^2-1)} \right\} g \\ S_{3333} &= \frac{1}{2(1-\nu_0)} \left[1 - 2\nu_0 + \frac{3\alpha^2-1}{\alpha^2-1} - \left\{ 1 - 2\nu_0 + \frac{3\alpha^2}{\alpha^2-1} \right\} g \right] \\ S_{1122} &= S_{2211} = \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2-1)} - \left\{ 1 - 2\nu_0 + \frac{3}{4(\alpha^2-1)} \right\} g \right] \\ S_{1133} &= S_{2233} = -\frac{1}{2(1-\nu_0)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2-1} + \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left\{ \frac{3\alpha^2}{\alpha^2-1} - (1-2\nu_0) \right\} g \\ S_{3311} &= S_{3131} = -\frac{1}{2(1-\nu_0)} \left\{ 1 - 2\nu_0 + \frac{1}{\alpha^2-1} \right\} + \frac{1}{2(1-\nu_0)} \left\{ 1 - 2\nu_0 + \frac{3}{2(\alpha^2-1)} \right\} g \\ S_{2323} &= S_{3131} = \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left[1 - 2\nu_0 - \frac{\alpha^2+1}{\alpha^2-1} - \frac{1}{2} \left\{ 1 - 2\nu_0 - \frac{3(\alpha^2+1)}{\alpha^2-1} \right\} g \right] \\ S_{1212} &= \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2-1)} + \left\{ 1 - 2\nu_0 - \frac{3}{4(\alpha^2-1)} \right\} g \right]\end{aligned}\quad (5.36)$$

ここで, $\alpha (= a_3/a_1)$ は介在物のアスペクト比である. また g は扁長楕円体介在物 ($a_1 = a_2 < a_3$) および扁平楕円体介在物 ($a_1 = a_2 > a_3$) に対して次式で与えられる.

$$g = \frac{\alpha}{(\alpha^2-1)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \alpha(\alpha^2-1)^{\frac{1}{2}} - \cosh^{-1}\alpha \right\} \quad \text{扁長楕円体介在物}\quad (5.37)$$

$$g = \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \cos^{-1}\alpha - \alpha(1-\alpha^2)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{扁平楕円体介在物}\quad (5.38)$$

球状介在物 ($a_1 = a_2 = a_3$) に対して

$$\begin{aligned}
S_{1111} &= S_{2222} = S_{3333} = \frac{7 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)} \\
S_{1122} &= S_{1133} = S_{2211} = S_{2233} = S_{3311} = S_{3322} = \frac{5\nu_0 - 1}{15(1 - \nu_0)} \\
S_{2323} &= S_{3131} = S_{1212} = \frac{4 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)} \tag{5.39}
\end{aligned}$$

楕円断面で Z 軸方向を主軸とする柱状介在物 ($a_3 \rightarrow \infty$) に対して

$$\begin{aligned}
S_{1111} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \left\{ \frac{a_2^2 + 2a_1a_2}{(a_1 + a_2)^2} + (1 - 2\nu_0) \frac{a_2}{a_1 + a_2} \right\} \\
S_{2222} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \left\{ \frac{a_1^2 + 2a_1a_2}{(a_1 + a_2)^2} + (1 - 2\nu_0) \frac{a_1}{a_1 + a_2} \right\} \\
S_{3333} &= 0 \\
S_{1122} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \left\{ \frac{a_2^2}{(a_1 + a_2)^2} - (1 - 2\nu_0) \frac{a_2}{a_1 + a_2} \right\} \\
S_{2211} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \left\{ \frac{a_1^2}{(a_1 + a_2)^2} - (1 - 2\nu_0) \frac{a_1}{a_1 + a_2} \right\} \\
S_{1133} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \frac{2\nu_0 a_2}{a_1 + a_2} \\
S_{2233} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \frac{2\nu_0 a_1}{a_1 + a_2} \\
S_{3311} &= S_{3322} = 0 \\
S_{2323} &= \frac{a_1}{2(a_1 + a_2)} \\
S_{3131} &= \frac{a_2}{2(a_1 + a_2)} \\
S_{1212} &= \frac{1}{2(1 - \nu_0)} \left\{ \frac{a_1^2 + a_2^2}{2(a_1 + a_2)^2} + \frac{1 - 2\nu_0}{2} \right\} \tag{5.40}
\end{aligned}$$

円形断面で Z 軸方向を主軸とする柱状介在物 ($a_1 = a_2, a_3 \rightarrow \infty$) に対して

$$\begin{aligned}
S_{1111} &= S_{2222} = \frac{5 - 4\nu_0}{8(1 - \nu_0)} \\
S_{3333} &= 0 \\
S_{1122} &= S_{1122} = \frac{4\nu_0 - 1}{8(1 - \nu_0)} \\
S_{1133} &= S_{2233} = \frac{\nu_0}{2(1 - \nu_0)} \\
S_{3311} &= S_{3322} = 0 \\
S_{2323} &= S_{3131} = \frac{1}{4} \\
S_{1212} &= \frac{3 - 4\nu_0}{8(1 - \nu_0)} \tag{5.41}
\end{aligned}$$

5.4 ひずみ測定の詳細

本節では、2.4.3 節で説明した長手方向のひずみ測定の詳細を示す。ひずみを得るためにレーザ変位計（キーエンス製：LK-H085）を使用して、DEA の長手方向の変位を得た後、変位をひずみに変換した。LK-H085 の性能を列挙する。サンプリング周期が 20 μs 以上のとき、測定範囲が $\pm 18\text{ mm}$ であり、直線性は $\pm 0.02\%$ of F.S. (F.S.=36mm)である。ここで、F.S (Full Scale) は直線性を表し、測定精度を表す単位に用いられる。また、変位測定では直線性が精度と一致するため、測定の際の最大誤差は $\pm 7.2\ \mu\text{m}$ である。

レーザ変位計は、対象物にレーザを当てた時の反射光を反射板が受光しセンサによって位置を読み取る。対象物が移動すれば、その移動量をセンサが検知する。検知される移動量をモニタリングまたは記録するには記録可能な機器が必要なためデータロガー（HIOKI 製：LR8400）をレーザ変位計のコントローラ（キーエンス製：LK-G5000）と接続した。接続されたデータロガーには電圧値に変換された値が表示される。その値は Fig. 5.3 に示す基準点を 0 V としたときの相対位置であり $\pm 10.5\text{ V}$ の電圧範囲まで検知できる。この相対位置と電圧値は設定支援ソフト（キーエンス製：LK-H2）を用いてスケーリングが可能であるため、1.0 V あたり 1.0 mm の変位になる様にスケーリングした。この時、測定範囲は基準点から $\pm 5\text{ mm}$ とした。

レーザ変位計の設定は設定支援ソフト（キーエンス製：LK-H2）を使用して設定を行った。設定できる項目は多々ある。例えば、対象物の材質や表面状態に合わせた測定モードの選択やレーザ変位計の設置方法に応じた設置モードの選択、測定の種類などの設定ができる。測定モードには、材質や表面状態を考えない場合に使用する標準モード、半透明の樹脂や、光がにじむ対象物を測定するときに使用する半透明体モード、ガラスやフィルムのような透明体の変位測定や厚み測定の時に使用する透明体モードなどがあり、設置モードにはレーザ変位計を対象物に対して垂直に設置するときに使用する拡散反射モードとレーザ変位計を対象物に対して傾けて設置する正反射モードがある。測定の種類は変位、速度、加速度から選択できる。本実験では測定モードは標準モード、設置モードは拡散反射モード、測定は変位とした。

試料に取り付けた重りの質量は試料の比例限応力をもとに決めた。比例限応力は $1.5 \times 10^{-1}\text{ MPa}$ である。可能な限り重りを軽量にするため 0.3 g の重りを取り付けた。DEA は断面積が 2.0 mm^2 であるため、重りによる応力は比例限応力の 1% の $1.5 \times 10^{-3}\text{ MPa}$ である。

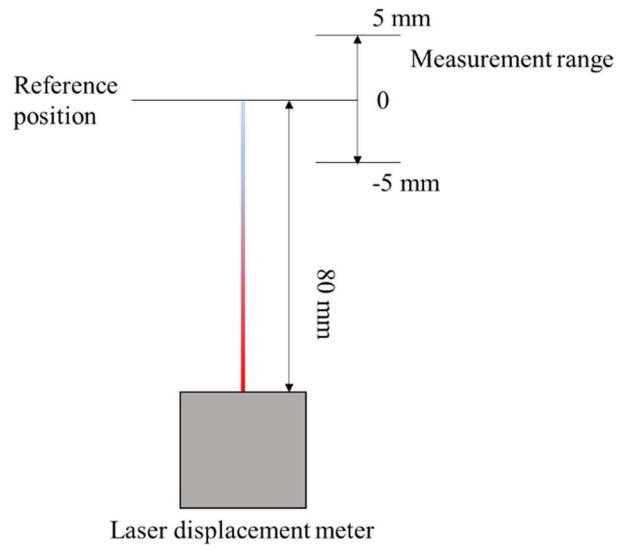


Fig. 5.3 Schematic diagram of reference position for strain measurement by laser displacement sensor. Measurement range is $\pm 5\text{mm}$ from reference point.

5.5 DEA の長手方向のひずみ測定の結果

以下に BaTiO₃/PU のひずみの電場依存性の結果を示す。

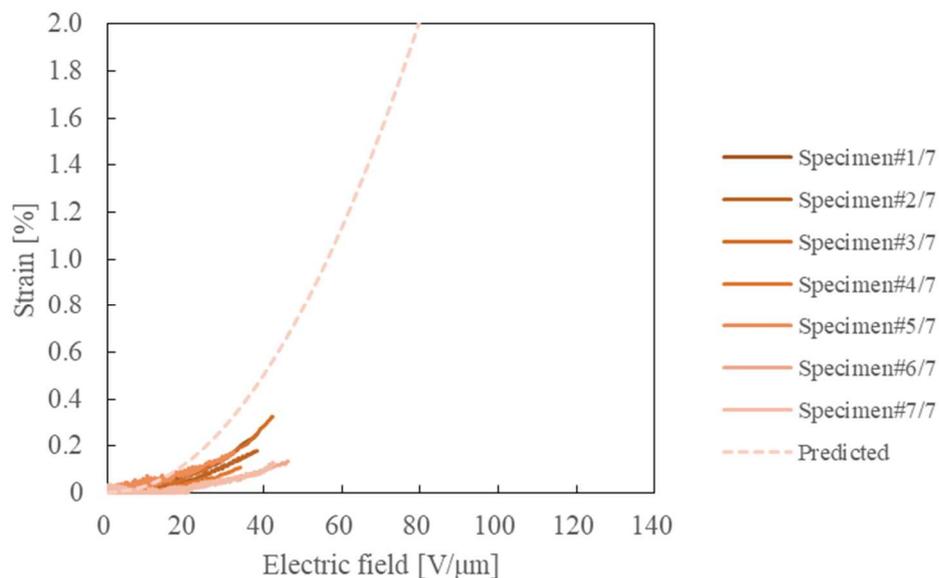


Fig. 5.4 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (20vol%) (Without Triton).

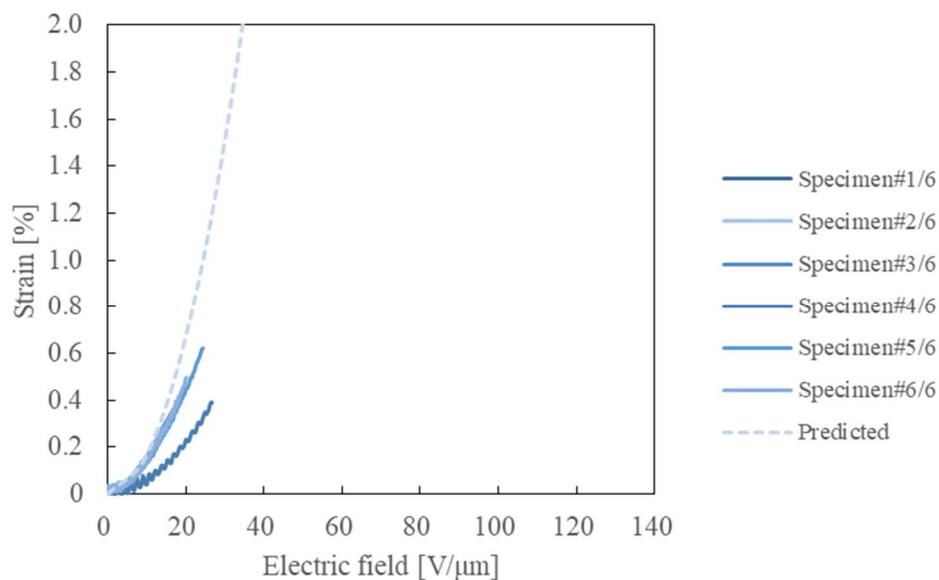


Fig. 5.5 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (20vol%) (With Triton).

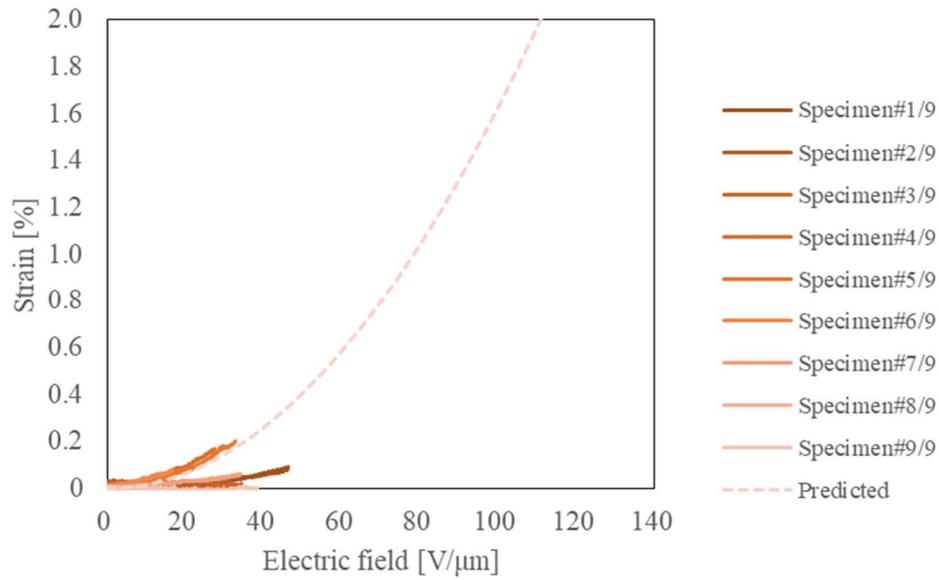


Fig. 5.6 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (30vol%) (Without Triton).

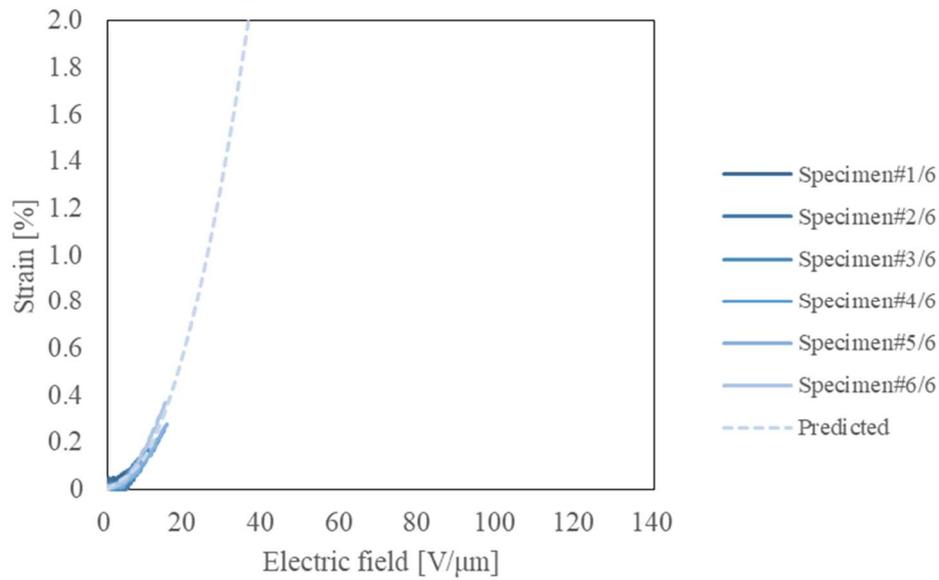


Fig. 5.7 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (30vol%) (With Triton).

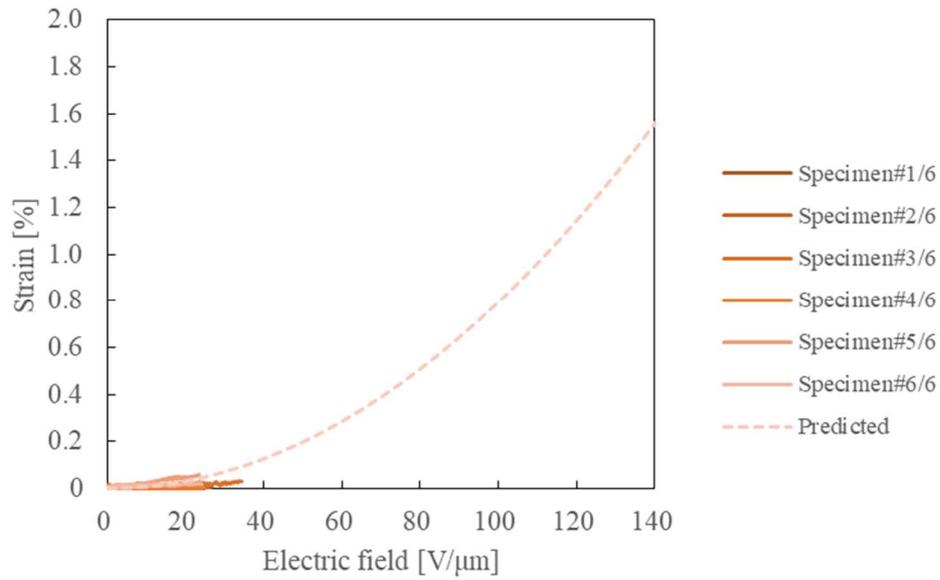


Fig. 5.8 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (40vol%) (Without Triton).

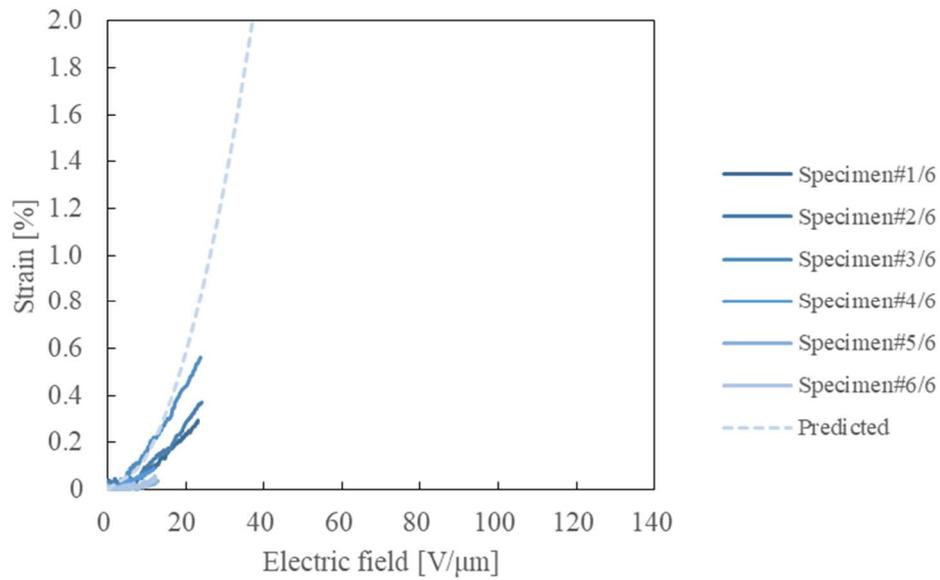


Fig. 5.9 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/PU (40vol%) (With Triton).

以下に NC/PU のひずみの電場依存性の結果を示す。

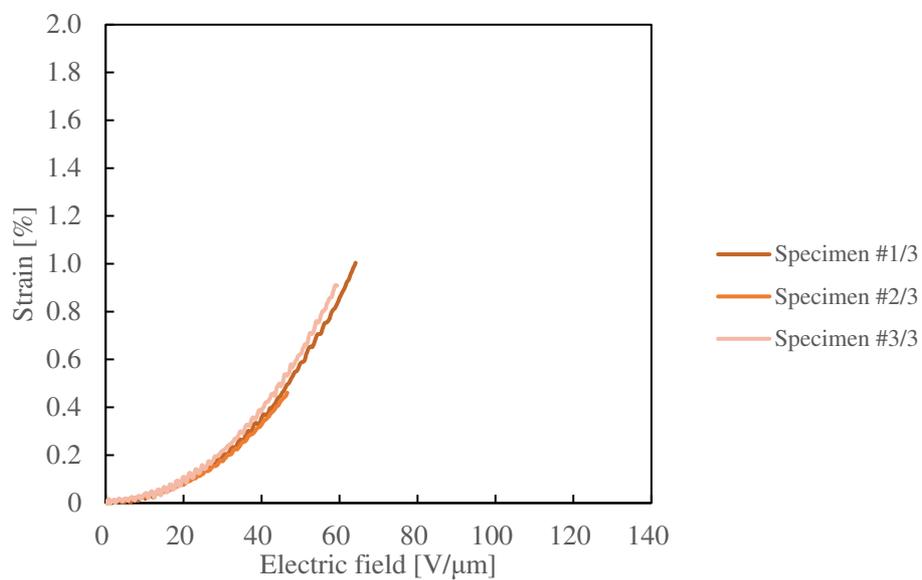


Fig. 5.10 Relation between electric field and strain of NC/PU (0.5vol%) (Without Triton).

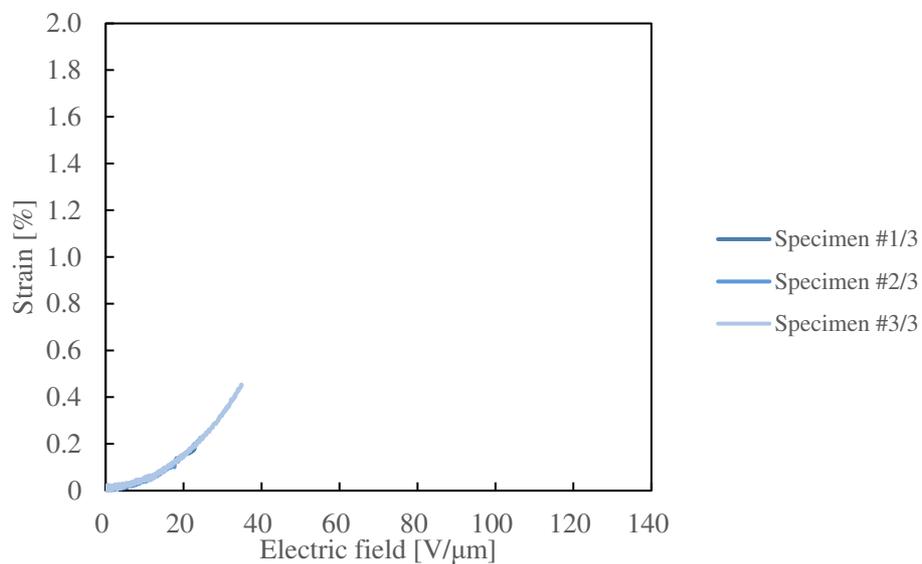


Fig. 5.11 Relation between electric field and strain of NC/PU (0.5vol%) (With Triton).

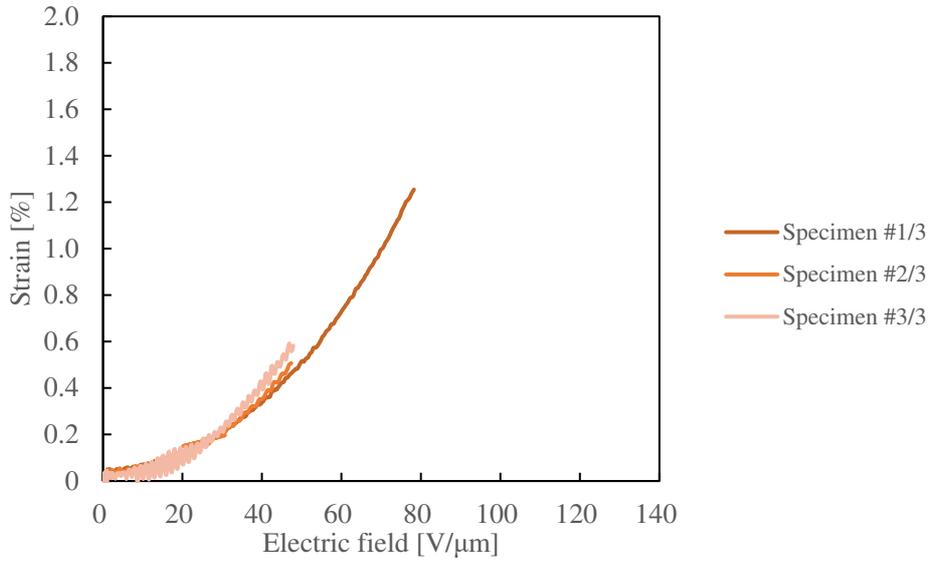


Fig. 5.12 Relation between electric field and strain of NC/PU (2.5vol%) (Without Triton).

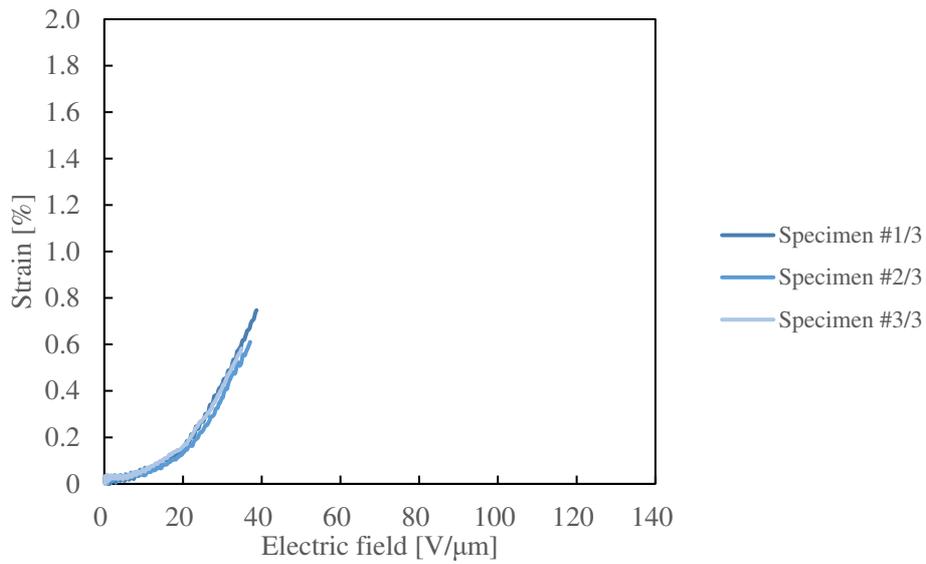


Fig. 5.13 Relation between electric field and strain of NC/PU (2.5vol%) (With Triton).

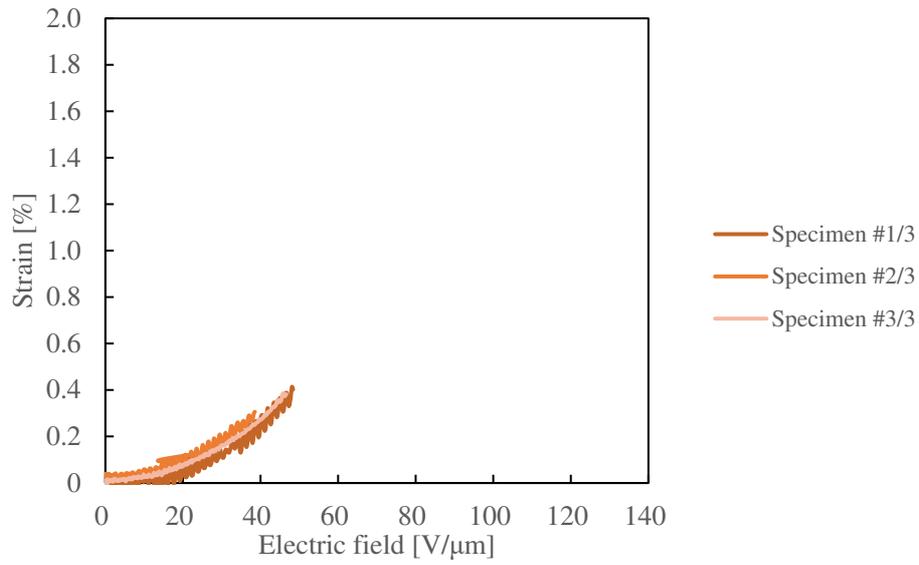


Fig. 5.14 Relation between electric field and strain of NC/PU (4.0vol%) (Without Triton).

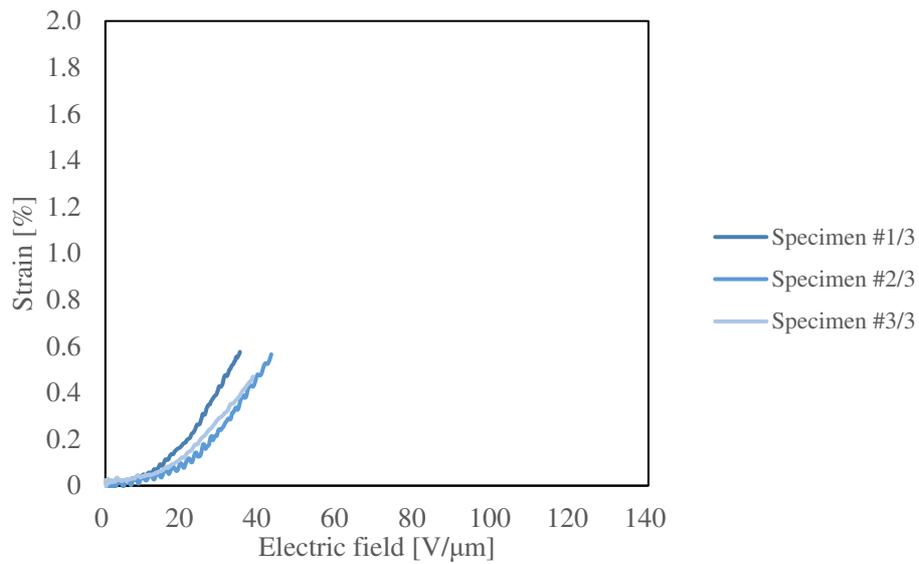


Fig. 5.15 Relation between electric field and strain of NC/PU (4.0vol%) (With Triton).

以下に BaTiO₃/NC/PU のひずみの電場依存性の結果を示す。なお、BaTiO₃ の充填量は 15vol%である。

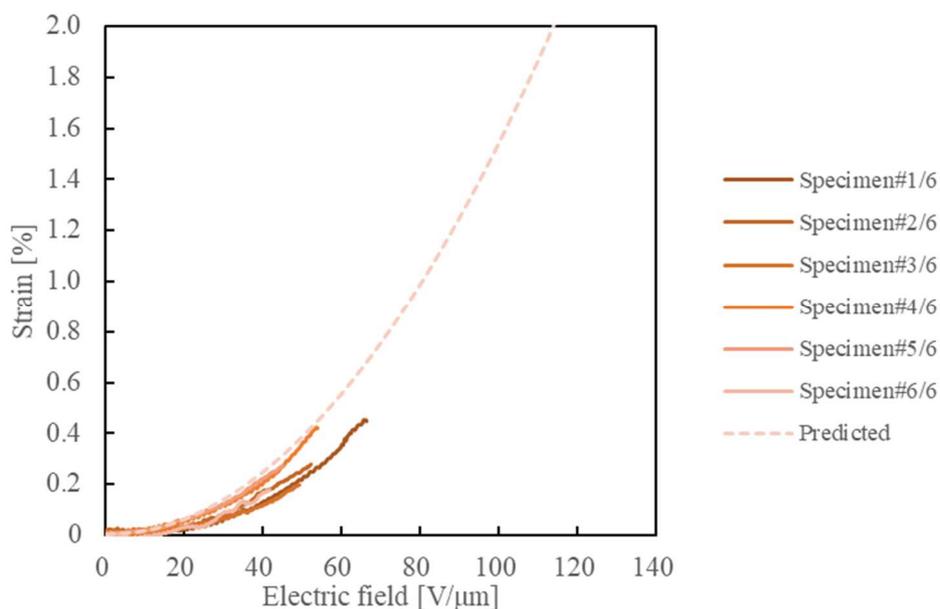


Fig. 5.16 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/NC/PU (0.5vol%) (Without Triton).

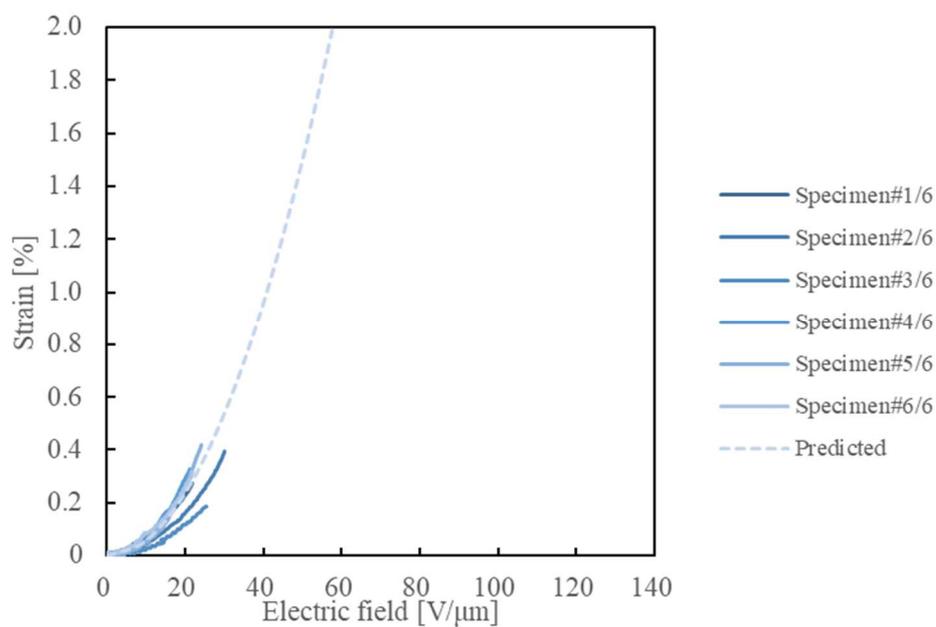


Fig. 5.17 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/NC/PU (0.5vol%) (With Triton).

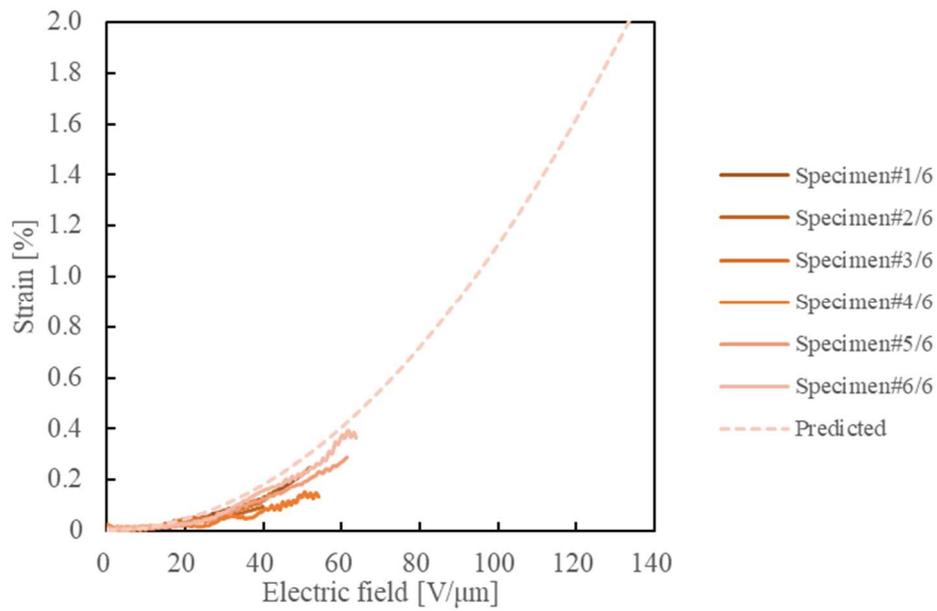


Fig. 5.18 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/NC/PU (2.5vol%) (Without Triton).

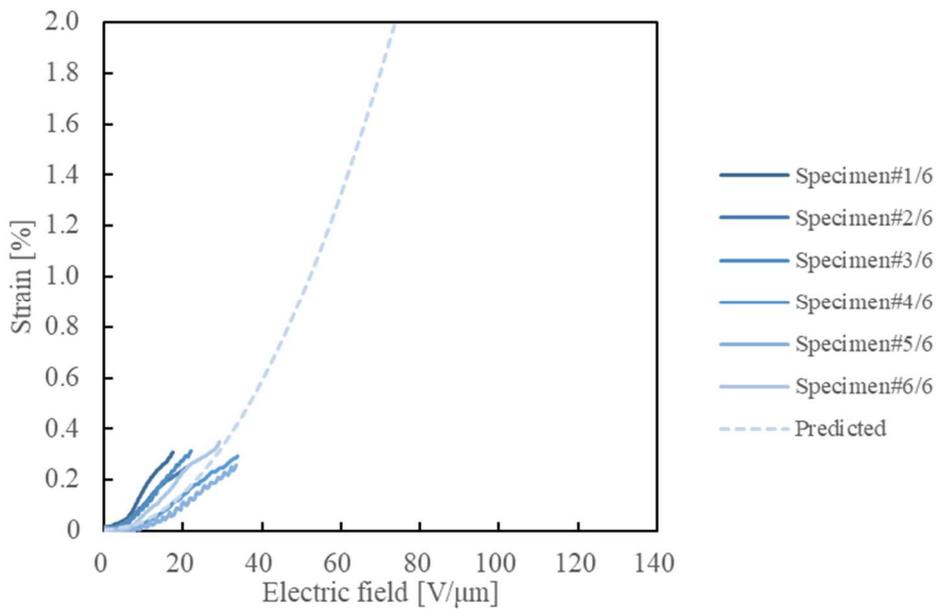


Fig. 5.19 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/NC/PU (2.5vol%) (With Triton).

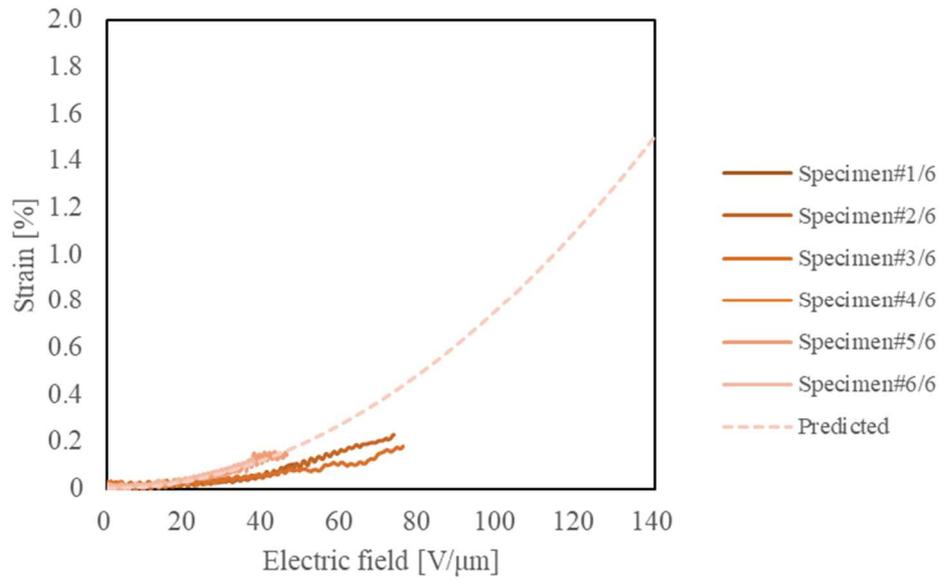


Fig. 5.20 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/NC/PU (4.0vol%) (Without Triton).

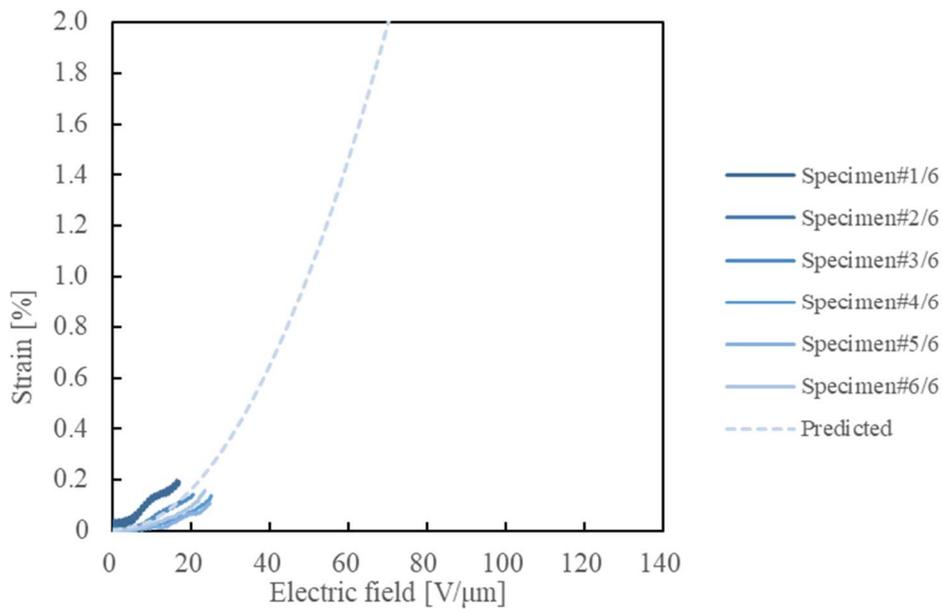


Fig. 5.21 Relation between electric field and strain of BaTiO₃/NC/PU (4.0vol%) (With Triton).

5.6 引張試験の結果

以下に BaTiO₃/PU の引張試験の結果を示す。ただし、弾性率は初期勾配から算出した。

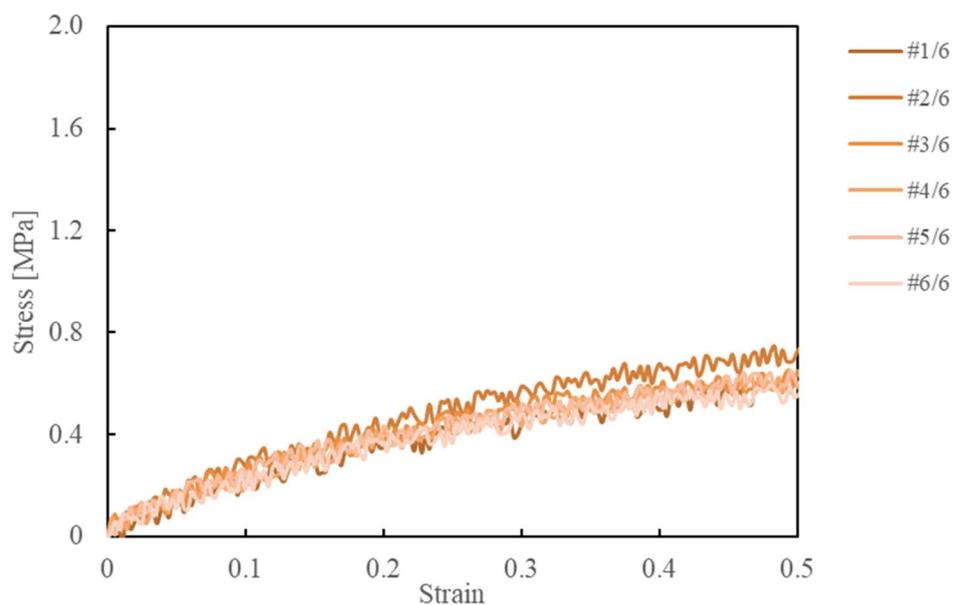


Fig. 5.22 Stress-strain curve for PU (Without Triton).

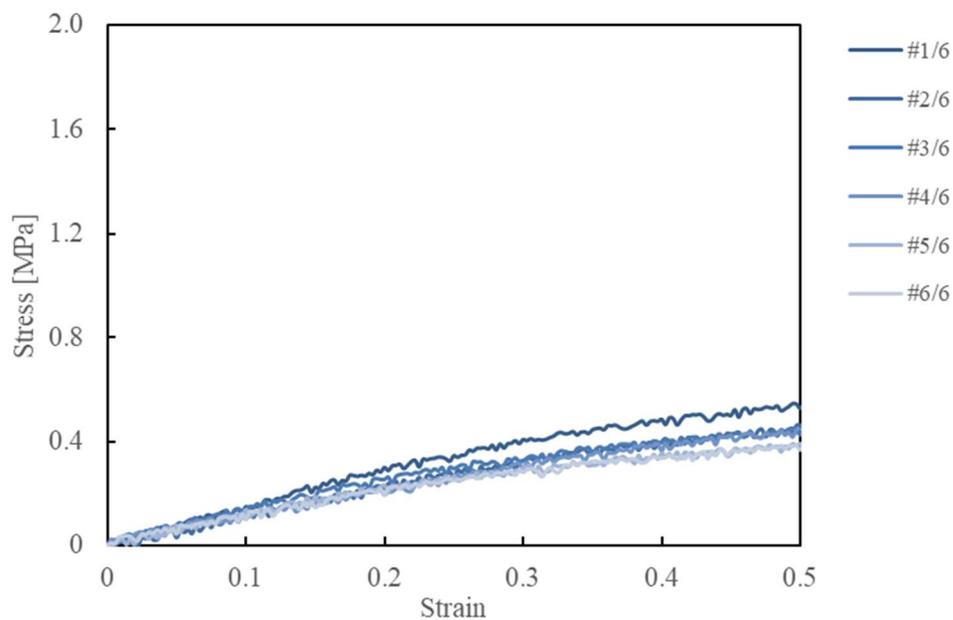


Fig. 5.23 Stress-strain curve for PU (With Triton).

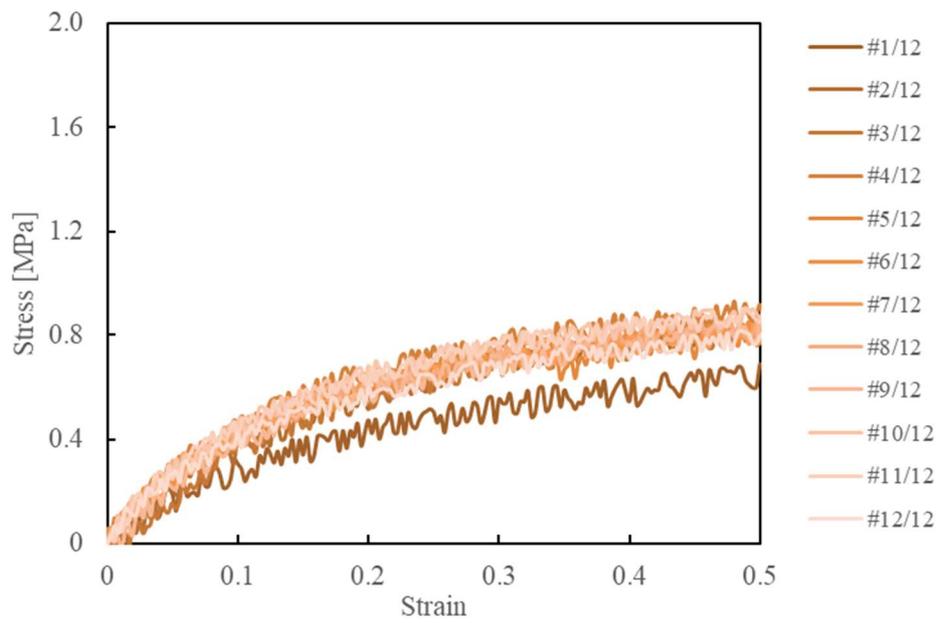


Fig. 5.24 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (15vol%) (Without Triton).

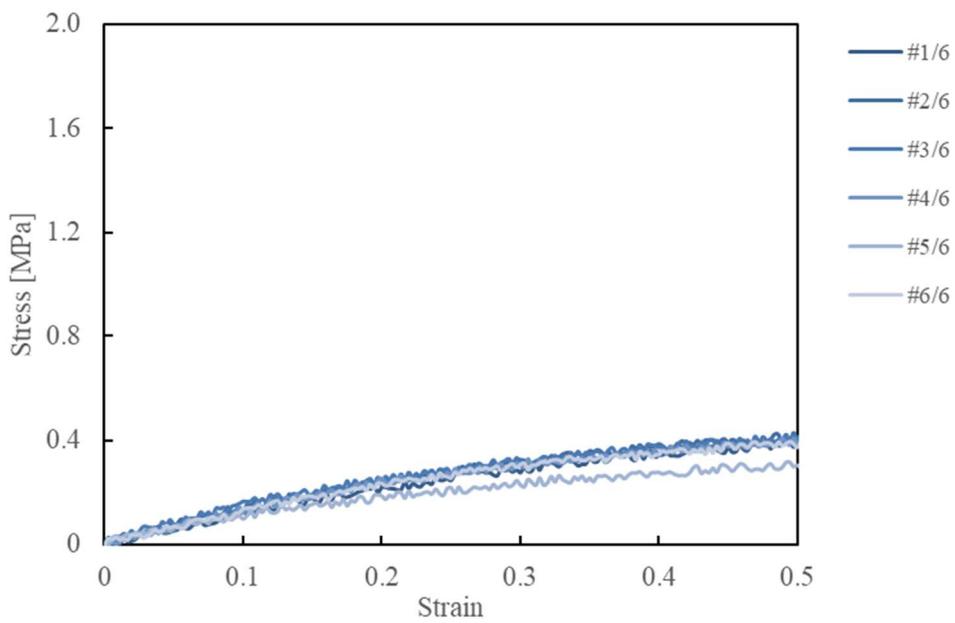


Fig. 5.25 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (15vol%) (With Triton).

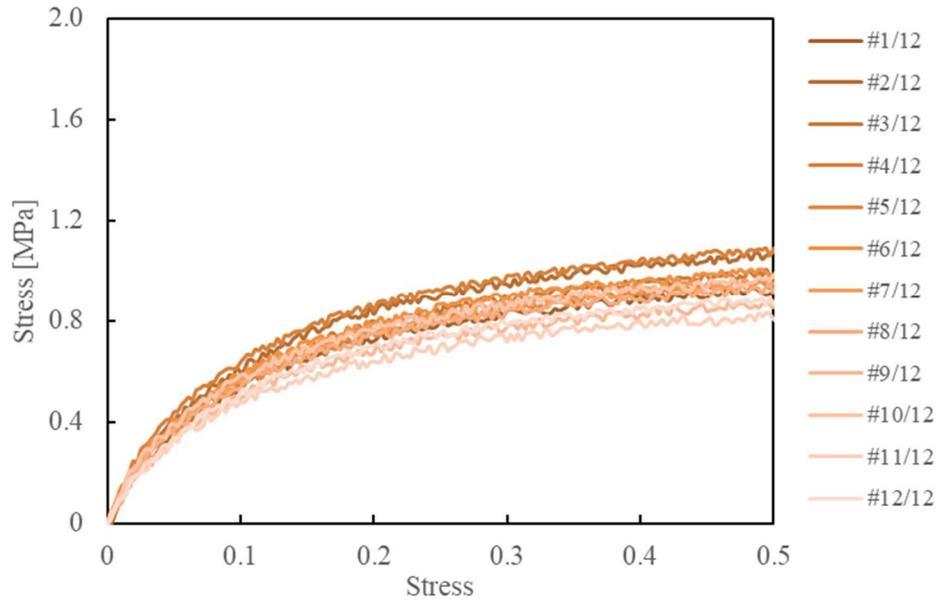


Fig. 5.26 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (20vol%) (Without Triton).

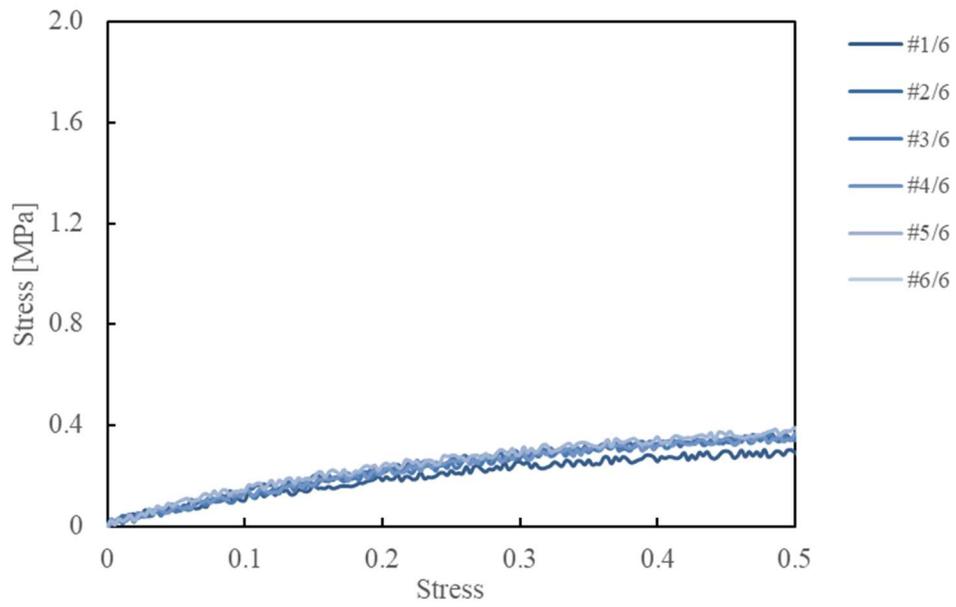


Fig. 5.27 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (20vol%) (With Triton).

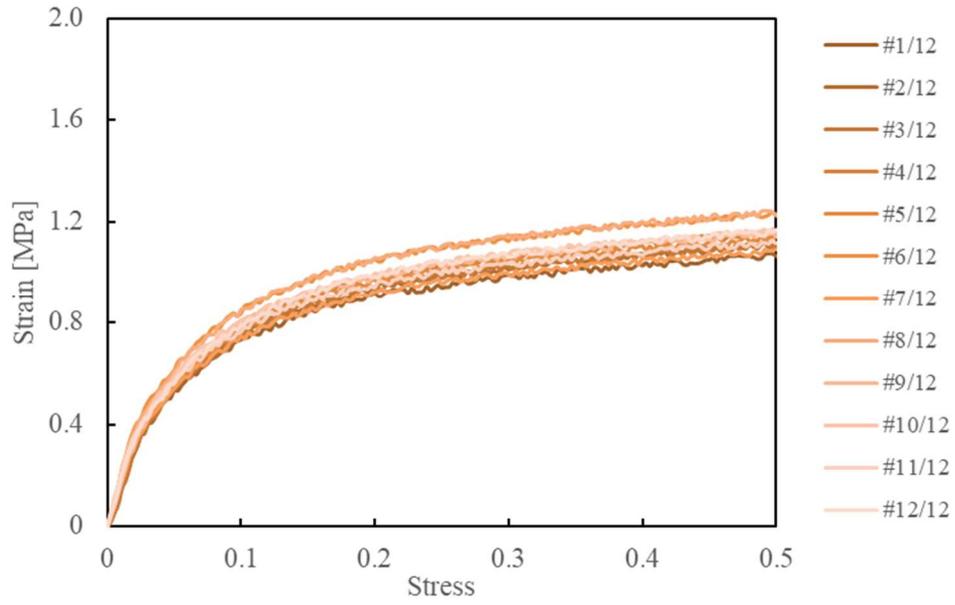


Fig. 5.28 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (30vol%) (Without Triton).

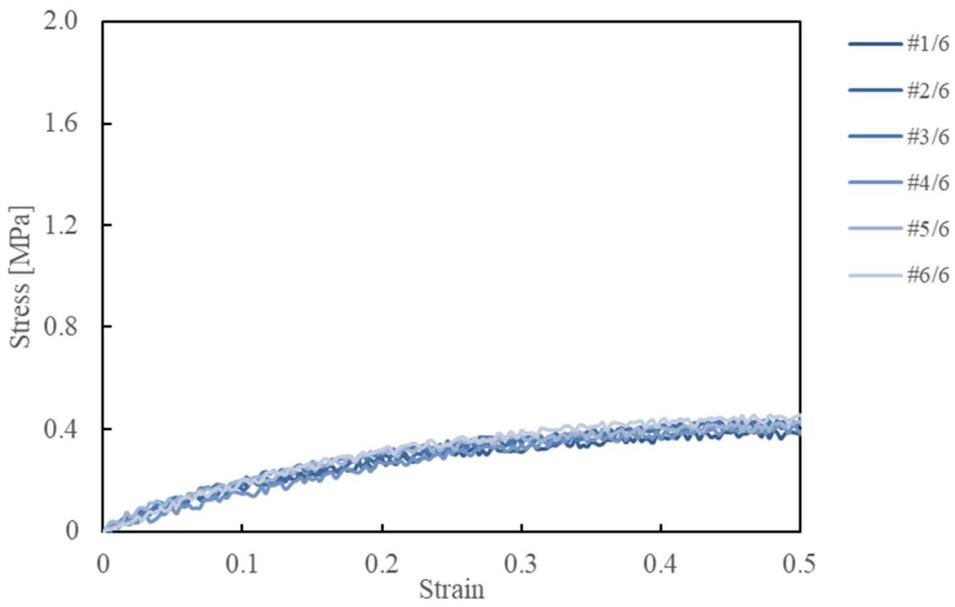


Fig. 5.29 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (30vol%) (With Triton).

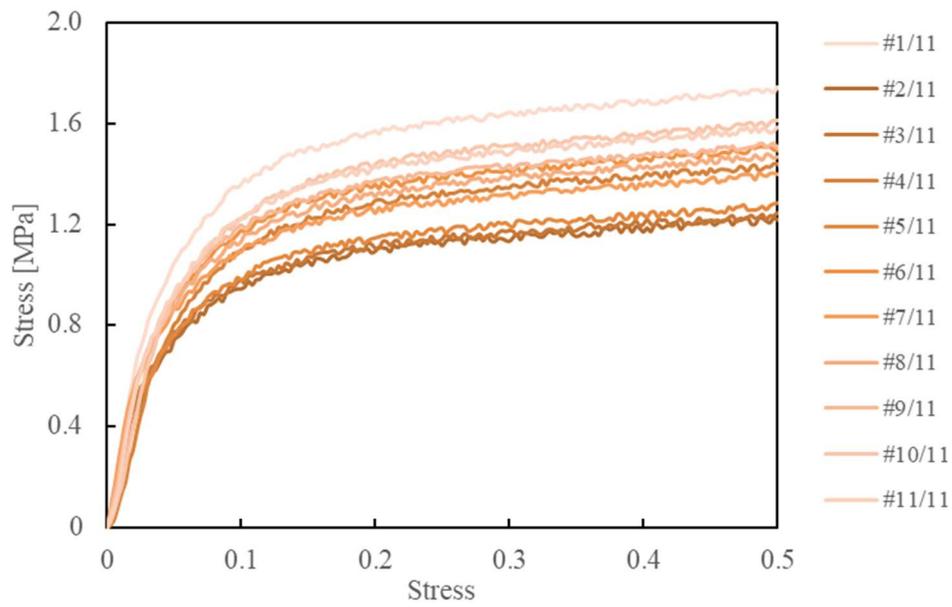


Fig. 5.30 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (40vol%) (Without Triton).

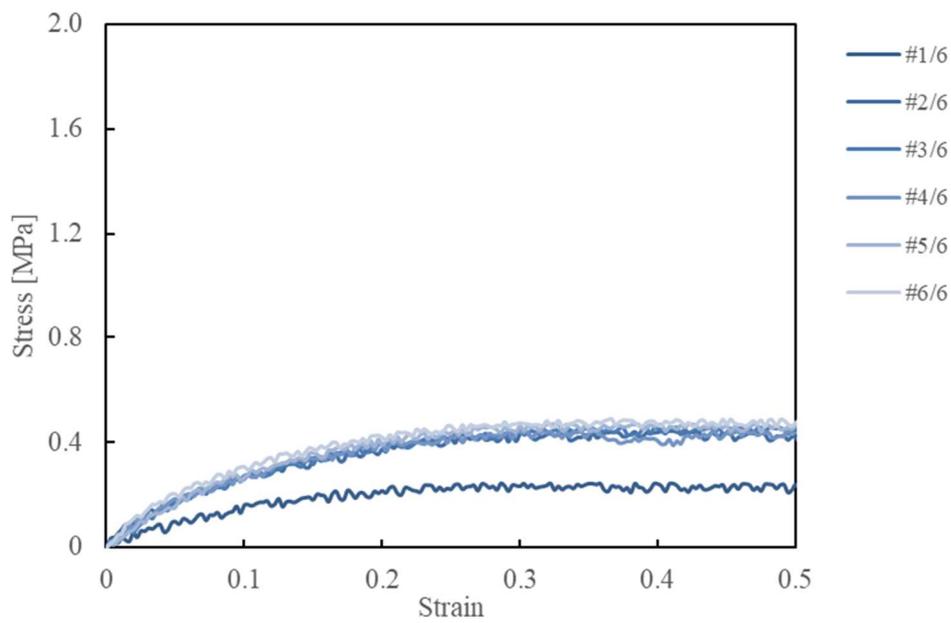


Fig. 5.31 Stress-strain curve for BaTiO₃/PU (40vol%) (With Triton).

以下に BaTiO₃/NC/PU の引張試験の結果を示す。ただし、弾性率は初期勾配から算出した。
なお、BaTiO₃ の充填量は 15vol% である。

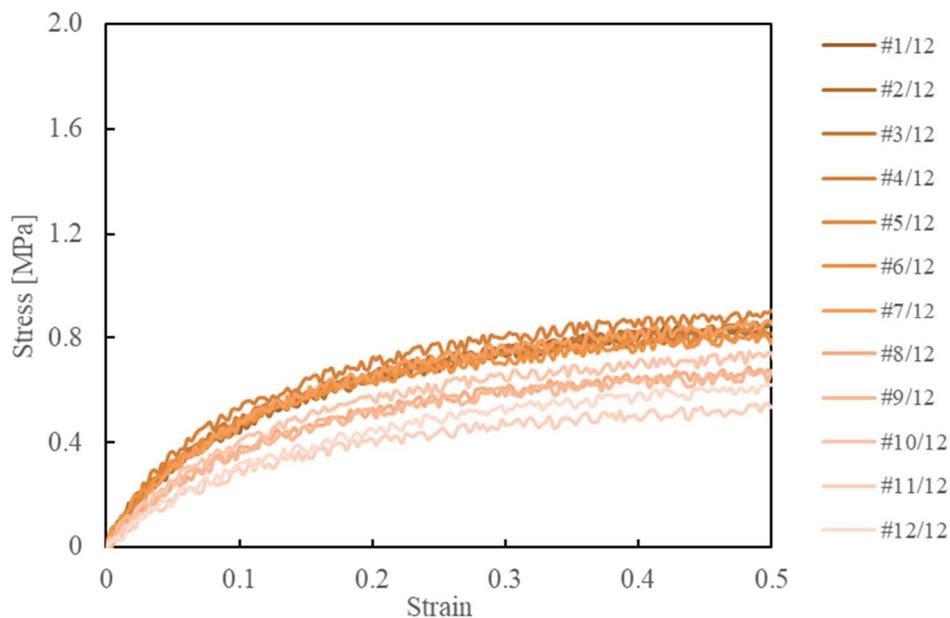


Fig. 5.32 Stress-strain curve for BaTiO₃/NC/PU (0.5vol%) (Without Triton).

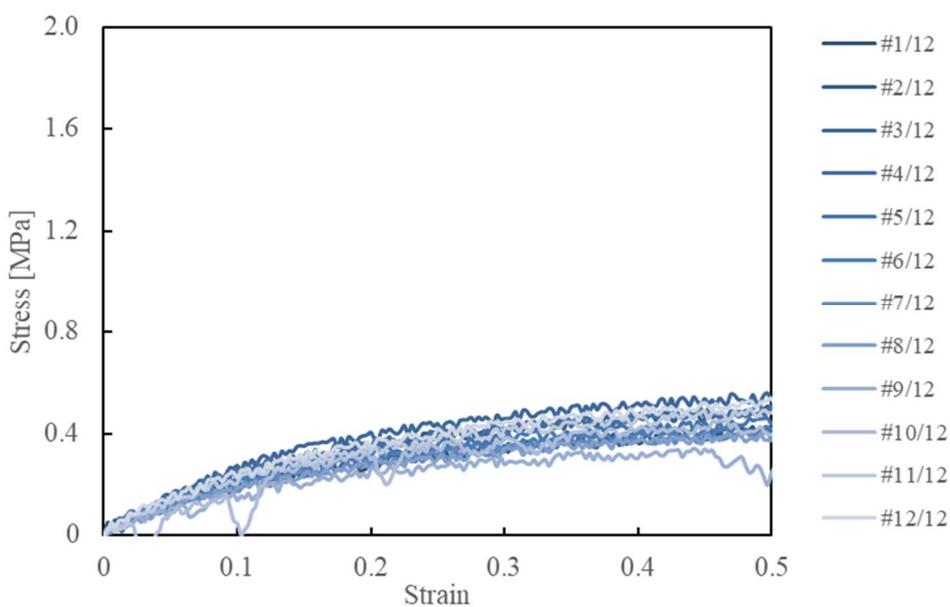


Fig. 5.33 Stress-strain curve for BaTiO₃/NC/PU (0.5vol%) (With Triton).

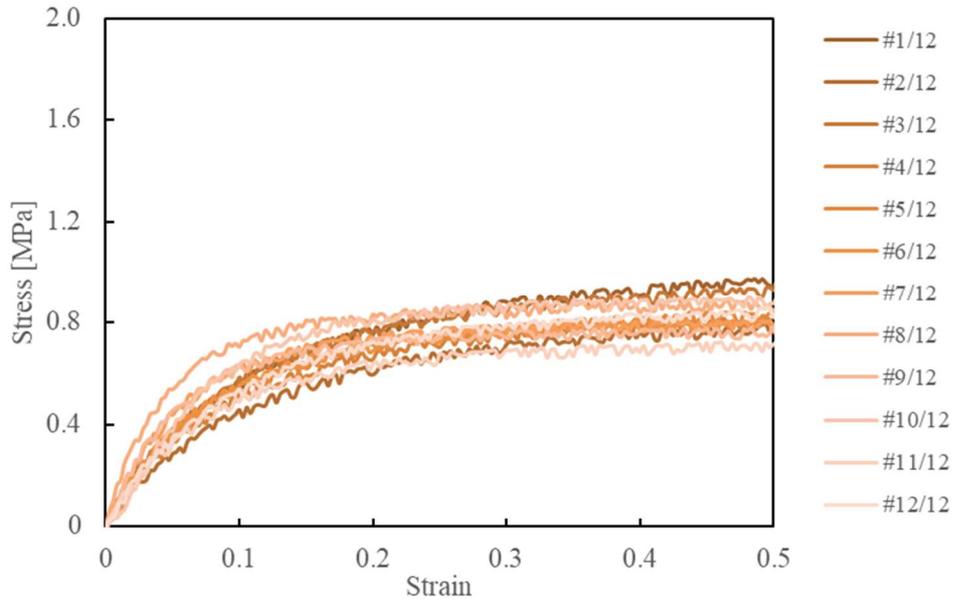


Fig. 5.34 Stress-strain curve for BaTiO₃/NC/PU (2.5vol%) (Without Triton).

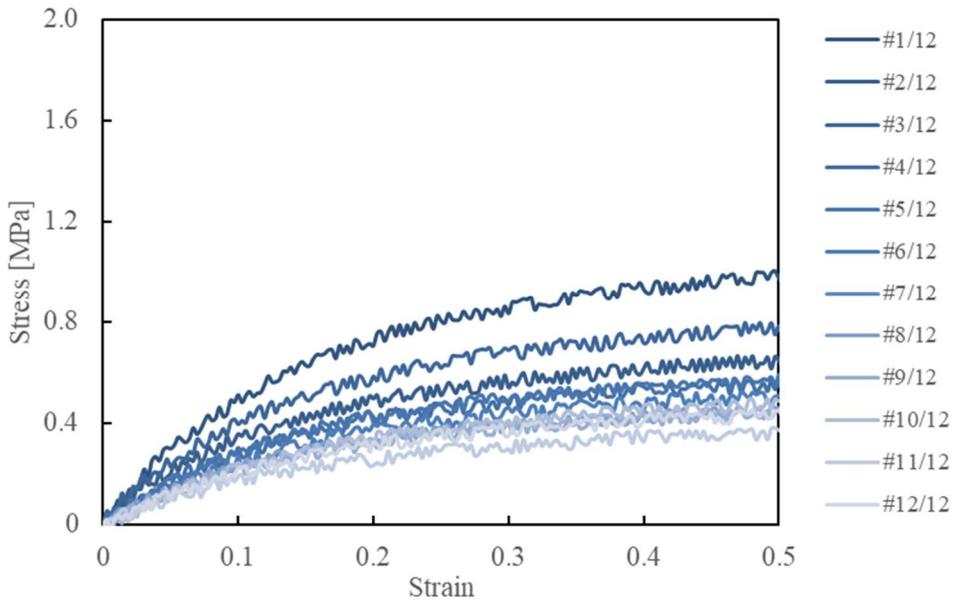


Fig. 5.35 Stress-strain curve for BaTiO₃/NC/PU (2.5vol%) (With Triton).

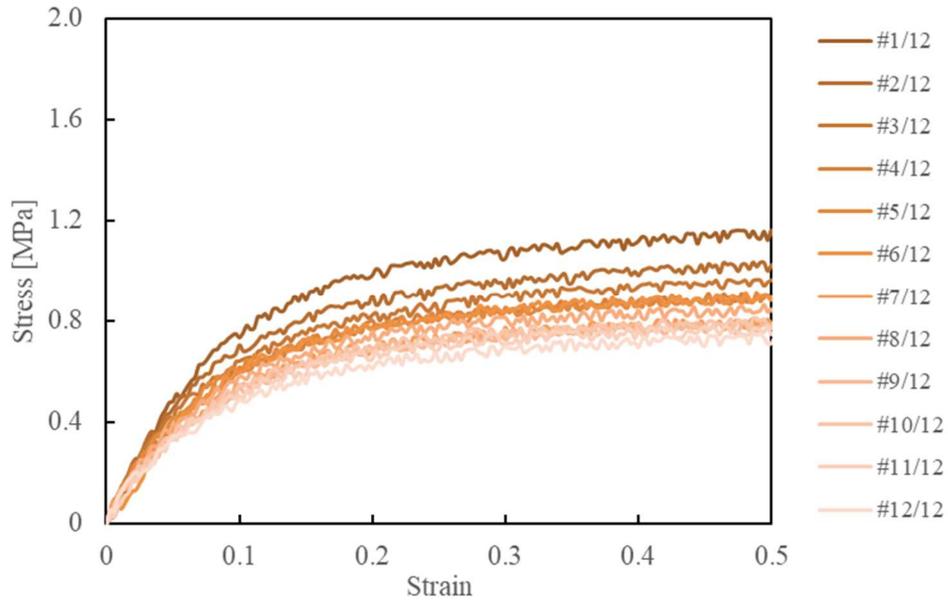


Fig. 5.36 Stress-strain curve for BaTiO₃/NC/PU (4.0vol%) (Without Triton).

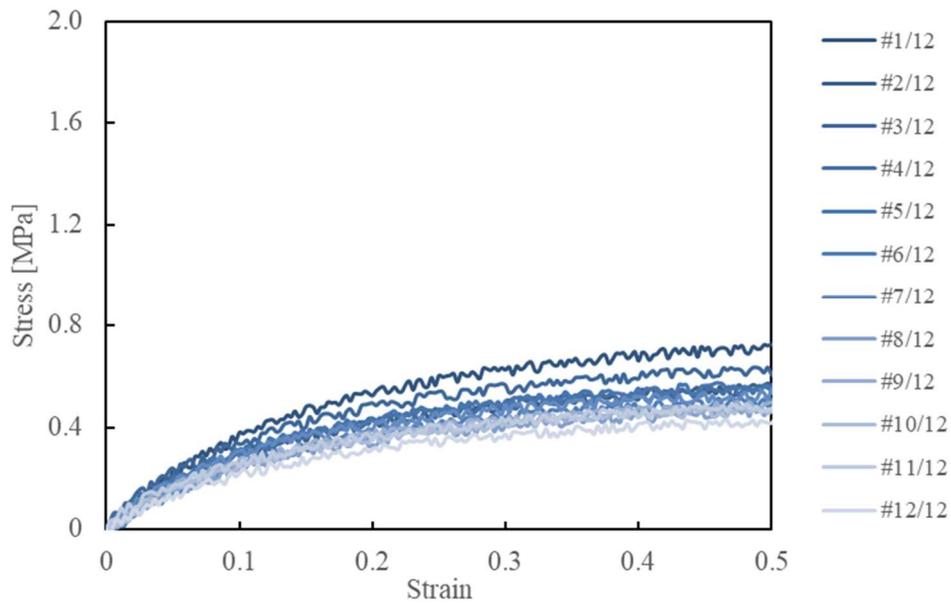


Fig. 5.37 Stress-strain curve for BaTiO₃/NC/PU (4.0vol%) (With Triton).