Article

Influence of Surface Treatment and Crosslinking Density on the Rheological and Mechanical Properties of Particle Filled Elastomers

Kazuyuki SHOHARA, Kousuke UOTANI, and Hideki YAMANE

Division of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Influence of surface treatment and crosslinking density on the rheological and mechanical properties of silicone resin filled with silica particles was investigated. Although addition of particle in the liquid silicone matrix increased the storage modulus G' and the complex viscosity $|\eta^*|$ especially at a low frequency region, surface treatment of particle suppressed such tendency. On the other hand, surface treatment increased the storage modulus E' and the tensile modulus E of crosslinked elastomers. Particle unfilled silicone elastomer showed an increasing storage modulus with temperature at a rubbery region behaving as an entropy elastomer and highly particle filled elastomers showed a decreasing storage modulus indicating an enthalpy elastic character. However silicone elastomers with small particle content changed their character from entropy elastic to enthalpy elastic with increasing crosslinking density.

Key Words: Silicone resin / Dynamic viscoelasticity / Tensile property / Surface treatment / Crosslinking density

微粒子充填エラストマーのレオロジーおよび 力学的性質に及ぼす微粒子表面処理と架橋密度の影響

正原 和幸, 魚谷 耕輔, 山根 秀樹

(原稿受理: 2003年7月30日)

1. 緒 言

マトリックスと微粒子の界面に強固な化学結合を発現させる手段として表面処理がある。^{1)~5)} シランカップリング剤は代表的なもので、1分子中に無機材料と結合可能な加水分解基と有機マトリックスと結合可能な有機官能基を持つ。これを用いた微粒子の表面処理により単に複合材料の力学的性質を向上させるだけでなく、電気・磁気特性の改良や、耐水性、耐候性、耐熱性、分散性、密着性、加工性の改良など数多くの目的に使用される。⁵⁾

著者らは非常に柔軟性に富む液状シリコーン樹脂に様々なシリカ微粒子を充填させ、レオロジー的性質とシリカ微粒子分散状態、およびこれを架橋したシリカ微粒子充填シリコーンエラストマーのレオロジー的性質、力学的性質とシリカ微粒子分散状態との関係性を評価した。⁶⁾ 微粒子充填エラストマーの物性は微粒子の充填だけでなく、マトリックスと微粒子の界面特性やマトリックスの架橋密度によっても影響されると考えられる。そこで本研究ではビニル基を有するシランカップリング剤で表面処理を施したシリカ微粒子を充填した液状シリコーン樹脂と、架橋したエラストマーのレオロジー的、熱的および力学的性質について検討した。さらにマトリックスの架橋密度の影響についても評価した。

2. 実 験

2.1 試 料

マトリックスであるシリコーン樹脂 (NS010; 信越化学) は両末端と側鎖にビニル基を有し、白金触媒 (CAT-PL-50T; 信越化学) 存在下で架橋剤 (D4007; 信越化学) とヒドロシリル化反応によりシリコーンエラストマーとなる。⁶⁾ シリカ微粒子は粒径1.3~2.0 μm 、比表面積2~5 m^2/g 、球形の親水性表面を有するSOC5 (アドマテックス) を用いた。微粒子の表面処理剤としてビニルトリエトキシシラン (VTES; 信越化学) を使用した。

2.2 試料調製

シリコーン樹脂 15g、キシレン 35g、トルエン 52.9g、重合遅延剤 (PLR-1; 信越化学株式会社) 0.5gの混合物に微粒子を所定量混合し、日本精機製作所エースホモジナイザー AM-5にて回転数10000で20分間攪拌した。攪拌後、室温で17時間、50°Cで5時間減圧乾燥させキシレン、トルエンを除去したものを未架橋試料とした。この未架橋試料に架橋剤D4007 1.5gと白金触媒CAT-PL-50T 0.075gを混合しシャーレに注ぎ、200°Cで30分間加熱架橋することにより、厚さ約0.1mmのシリカ微粒子充填シリコーンエラストマーフィルムを得た。

2.3 微粒子の表面処理

SOC5 20g, イソプロパノール (IPA) 90g, 精製水 0.06g (VTES に対し3mol), IPAで0.1wt%に希釈した6N塩酸 4.1g (VTES に対し0.03mol) を混合し, 窒素雰囲気下で攪拌しながらIPAで希釈した10wt%VTES 2gを滴下した. 50°Cで1時間反応させ, ろ別後IPA 90gで洗浄し, 再度ろ別したものを50°Cで一昼夜乾燥することにより表面にビニル基が導入されたシリカ微粒子を調製した. VTESにより表面処理を施したSOC5微粒子をV-SOC5と呼ぶ.

2.4 測定

未架橋試料の動的粘弾性の周波数依存性はBohlin Rheometer CSMを用いて測定した, 直径25mmの平行プレートモード, 室温 (25°C), 角周波数 10^{-2} ~ 10^2 rad/s, 歪0.5%, プレート間のギャップは1mmとした. 未架橋試料の微粒子分散状態はスライドガラスに試料を挟み光学顕微鏡NIKON OPTIPHOT2-POLにて観察した. 架橋試料の動的粘弾性の温度依存性はUBM Rheogel-E4000を用い温度範囲-150°C~100°C, 昇温速度3°C/min, 周波数128Hz, チャック間距離15mmで0.07%の伸長歪を与えて測定した. 試料は長さ25mm, 幅5mm, 厚さ0.7mmの短冊状とした. 示差走査熱量測定 (DSC) はブルカー・エイエクセスエスDSC3100SAを用い窒素雰囲気下, 昇温速度3°C/minで測定した. 引張試験は米倉製作所製のCATY500BHを用い引張速度100mm/min, チャック間距離20mm, 25°Cで測定した. 試料は長さ50mm, 幅5mm, 厚さ0.1mmの短冊状とした. 架橋試料の微粒子分散状態は引張試験後の試料の破断面と, 液体窒素中で試料を破断させた面に金蒸着を施し, 日立製作所S-800型電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した.

3. 結果と考察

3.1 未架橋試料のレオロジー的性質

微粒子未充填試料およびSOC5とV-SOC5充填試料の貯蔵弾性率 G' (a)と複素粘性係数の絶対値 $|\eta^*|$ (b)の周波数依存性をFig.1に示す. 微粒子未充填試料および5wt%の微粒子を充填した試料は低周波数側で G' の対数と周波数の対数が比例する液状高分子のプロファイルを示した.^{7),8)} 微粒子高充填試料では

Fig.1 Storage modulus, G' (a) and complex viscosity, $|\eta^*|$ (b) of silicone resin filled with SOC5 and V-SOC5 as functions of angular frequency.

表面処理の有無に関わらず G' と $|\eta^*|$ の充填率による影響は低周波数側で著しく高周波数側で小さくなっている. SOC5とV-SOC5の充填率を増加させると G' が増大し, 低周波数側には微粒子充填率が40wt%で僅かに第2平坦部が観察され, 60wt%では明確な第2平坦部が確認できた. この第2平坦部は微粒子が凝集して3次元網目構造を形成していることに起因するとされている.^{1),8)} $|\eta^*|$ も微粒子充填率を増加するに伴い値が増大した. 微粒子未充填試料や微粒子充填率が5wt%と低い場合は低周波数側でニュートン領域を示すが, 微粒子充填率を増加させると高周波数側から低周波数側にかけて直線状に値が増加する傾向を示し, 微粒子充填率が60wt%ではニュートン領域は観察されなかった.

SOC5の粒径は1.3~2.0 μ mであり, 数10nmの粒径を持つ超微粒子と比較すると, 粒子間のファンデルワールス力や静電気力の様な相互作用は小さく凝集を起こしにくい. しかし微粒子充填率が60wt%に達すると低周波数側に第2平坦部が現れたことから, 微粒子充填率を増加させることで3次元網目構造が形成されることが分かる. 凝集が成長し系全体にわたり3次元網目構造が発達すると, 微粒子間の結合を通して力が直接伝達されるようになり, 固体としての性質が強まる. 微粒子充填率が増加するに伴い G' と $|\eta^*|$ が増加した理由はこれらによるものと思われる.

一方, 表面特性の異なるSOC5とV-SOC5を充填した試料と比較すると G' , $|\eta^*|$ とも低充填率では大きな差は見られないものの, 充填率が増加するに伴い表面処理を施したV-SOC5を充填した試料の G' , $|\eta^*|$ の増加率は小さくなる傾向を示した. 親水性粒子SOC5の表面に存在する水酸基をビニル基に置換すると表面は疎水性となる. この表面処理によりマトリックスと微粒子間の界面エネルギーが低下し粒子間の構造形成性が低下したため, 微粒子充填率が増加するに伴いSOC5充填試料とV-SOC5充填試料の G' , $|\eta^*|$ の差が現れてきたものと思われる.

3.2 架橋試料のレオロジー的性質と熱的性質

架橋剤添加率が10wt%のSOC5充填試料およびV-SOC5充填試料の貯蔵弾性率 E' と $\tan\delta$ の温度依存性をFig.2に示す. 表面処理の有無や微粒子充填率に関わらず, 全ての試料の E' プロファイルは約-120°C以下では平坦であるが, 約-120~-40°C

Fig.2 Temperature dependences of storage modulus, E' and $\tan\delta$ of silicone elastomers filled with SOC5 and V-SOC5. Content of crosslinking agent is 10wt%.

の温度範囲で急激に2段階に低下している。約 -40°C 以上になると再び平坦部分が現れこの領域ではゴム状を示す。 $\tan\delta$ には約 -110°C と約 -50°C にピークが観測された。Stevensonら⁹⁾や著者ら⁶⁾によると、低温側がシリコンエラストマーのガラス転移、高温側がシリコンエラストマーの結晶の融解に起因する緩和であると考えられる。

両充填試料とも微粒子の充填率が増加するに伴い、 -120°C 以下とゴム状領域での E' が高くなる傾向を示した。これは微粒子充填率が増加するとマトリックスとの接触面積が増大することで、マトリックスと微粒子界面に働くファンデルワールス力等の相互作用が大きくなりマトリックスが拘束されたためと思われる。また、これらの領域における E' は微粒子に表面処理を施したV-SOC5充填試料の方が高くなる傾向を示した。これは表面処理によりマトリックスと微粒子界面の親和性が高まったこと、微粒子表面のビニル基と架橋剤との間のヒドロシリル化反応によりマトリックスと微粒子間に共有結合が導入されたことによると考えられる。

微粒子未充填試料やSOC5を13.8wt%充填した試料のゴム状領域の E' は、温度上昇と共にわずかに増加しており、シリコンエラストマーに基づくエントロピー弾性を反映しているものと思われる。一方、微粒子充填率が増加すると -50°C 付近では微粒子未充填試料ほど急激な E' の低下は見られないが、ゴム状領域の E' は温度上昇と共に低下した。これより微粒子が形成している凝集構造のためエントロピー弾性からエネルギー弾性にその性質を変化させていることが示唆される。

DSC測定の結果をFig.3(a)に、シリコンエラストマー結晶の融解温度 T_m と融解エンタルピー ΔH_f をTable Iに示す。 T_m はSOC5、V-SOC5充填試料共に微粒子充填率による大きな変化

は観察されなかった。一方、 ΔH_f は両充填試料ともに微粒子充填率が増加するに伴い低下し、V-SOC5充填試料の方が低い値を示している。これらの結果より微粒子充填によりシリコンエラストマーの結晶化が阻害され、微粒子充填率が増加するとその傾向が強まることが示唆される。さらにV-SOC5充填試料は微粒子の表面処理によりシリコン分子鎖を粒子表面に固定しているため、結晶化をより阻害したと考えられる。

このように未充填試料では結晶の存在が弾性率に大きく影響すると考えられるのに対し、微粒子充填試料では微粒子充填率が増加すると結晶化度が低下するにも関わらず、約 $-120\sim-40^{\circ}\text{C}$ での E' は未充填試料よりも高い。また、微粒子充填試料の方が -120°C 以下からの E' の低下が小さくなっている。

架橋剤の添加率を変化させた微粒子未充填試料およびSOC5 13.8wt%充填試料の E' と $\tan\delta$ の温度依存性をFig.4(a), (b)に示す。これらの試料のDSC測定結果をFig.3(b)とTable Iに示す。

Fig.4 Temperature dependences of storage modulus and $\tan\delta$ of particle unfilled (a) and filled (b) silicone elastomers at various crosslinking agent contents.

Table I Melting temperature T_m and enthalpy of fusion ΔH_f of silicone elastomers filled with SOC5 and V-SOC5.

Particle	Particle content (wt%)	Crosslinking agent (wt%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g of silicone elastomer)
SOC5	13.8	10	-46.4	13.8
SOC5	37.7	10	-47.4	13.0
SOC5	57.7	10	-46.5	10.4
V-SOC5	13.8	10	-47.3	11.4
V-SOC5	37.7	10	-46.6	10.7
V-SOC5	57.7	10	-46.9	8.0
SOC5	13.8	30	-52.6	9.1
SOC5	13.8	50	-53.0	6.3

Fig.3 Effects of the contents of filler particles (a) and crosslinking agent (b) on DSC curve of particle filled elastomers.

Fig.5 FE-SEM photographs of fracture surface of SOC5 filled elastomers at various crosslinking agent contents. Filler content : 13.8wt%.

す。架橋剤添加率の増加と共に $\tan\delta$ のピーク強度は増大し、 T_m , ΔH_f は低下した。架橋密度の増加により結晶化が阻害されたためアモルファス領域が増加したものと考えられ、そのため $\tan\delta$ ピークが増大したと推測される。

微粒子未充填試料およびSOC5充填試料の E' は、ゴム状領域で架橋剤の増加と共に増加した。これら両試料の架橋剤添加率に伴う E' の上昇は、架橋密度の増加によりマトリックスの自由運動が抑制されたためと推定できる。微粒子未充填試料のゴム状領域の E' は温度上昇と共にやや増加しており、架橋剤添加率に関わらず全ての試料でエントロピー弾性を示した。一方、SOC5を13.8wt%充填し10wt%の架橋剤を添加した試料では、ゴム状領域の E' は微粒子未充填試料と同様に温度上昇と共にやや増加する傾向を示すが、架橋剤添加率が30, 50wt%になると温度上昇と共に低下する傾向を示した。Fig.5に示す液体窒素中で破断させた面のFE-SEM写真によると、架橋剤添加率が増加するに伴い微粒子が凝集していく様子が観察される。これによりFig.4(b)で示される架橋剤添加率が30, 50wt%の試料のゴム状領域の E' が温度上昇と共に低下するのは、架橋密度が高い試料では微粒子が凝集しており、こ

の構造が温度上昇により徐々に失われたためと示唆される。

3.4 架橋試料の力学的性質

SOC5充填試料とV-SOC5充填試料の引張弾性率、引張強度、破壊伸びをそれぞれFig.6(a), (b), および(c)に示す。引張弾性率と引張強度は両試料とも微粒子充填率が57.7wt%付近まで上昇し、それ以上では低下する傾向が見られた。引張弾性率は微粒子充填率が37.7wt%までは両試料間に大きな差は見られないが、さらに充填率が増加するとV-SOC5充填試料がより増大した。また破壊伸びは両試料とも微粒子充填率が増加するに伴い低下している。

引張弾性率と引張強度でSOC5充填試料よりV-SOC5充填試料が高くなる傾向を示したのは、微粒子の表面処理による微粒子表面の疎水化、およびマトリックスと微粒子間に共有結合が導入されたためと考えられる。破壊伸びではV-SOC5充填試料はSOC5充填試料よりも低い値を示している。引張弾性率や引張強度の結果より表面処理効果のためV-SOC5充填試料の方が硬くなっていることが分かり、これにより破壊伸びが低下したと思われる。

Fig.6 Mechanical properties of SOC5 and V-SOC5 filled elastomers as functions of filler content. (a) Tensile modulus, (b) Tensile strength, and (c) Elongation at break. Content of crosslinking agent: 10wt%.

Fig.7 Mechanical properties of SOC5 filled elastomers at various crosslinking agent contents. (a) Tensile modulus, (b) Tensile strength, and (c) Elongation at break.

微粒子未充填試料とSOC5充填試料の引張弾性率、引張強度、破壊伸びに対する架橋剤添加率の影響をそれぞれFig.7(a), (b), および(c)に示す。微粒子未充填試料の引張弾性率と引張強度の増加は、架橋剤添加率の増加に伴い架橋密度が増加しマトリックスの自由運動が抑制されたためと思われる。また系が硬くなるに伴い破壊伸びが低下していることが示されている。SOC5充填試料の引張弾性率も同様に架橋剤添加率の増加に伴い増大した。SOC5を4.6wt%充填した試料の引張弾性率は微粒子未充填試料と大きく変わらないが、13.8wt%では未充填試料より明確に高くなり、架橋密度の増加に加え微粒子充填による補強効果が現れている。引張強度もSOC5を4.6wt%充填した試料では微粒子未充填試料と大きく変化はないが、架橋剤添加率が50wt%になると微粒子未充填試料よりも低くなる。また微粒子充填率が13.8wt%の場合、架橋密度の増加や微粒子充填の補強効果のため微粒子未充填試料よりも多少高くなるが、これも架橋剤添加率が50wt%になると微粒子未充填試料よりも低くなる。架橋剤添加率が増加するとマトリックスが硬く脆くなる傾向が見られ、微粒子充填率の増加によりさらにその傾向が強まる。そのため架

橋剤添加率が50wt%の試料では、微粒子充填の補強効果により引張弾性率は向上するが、試料が脆くなるため引張強度が低下したと思われる。また破壊伸びも同様に架橋剤添加率を増加させることにより系が硬く脆くなるため低下する傾向を示した。

3.5 微粒子分散性

Fig.8にSOC5とV-SOC5を15wt%充填した未架橋試料の光学顕微鏡写真を示す。両試料とも単独の微粒子が観察でき表面処理の有無による分散状態の相違は特に見られない。Fig.9にSOC5, V-SOC5 57.7wt%充填試料を液体窒素中で破断させた面のFE-SEM写真を示す。架橋試料でも表面処理の有無による微粒子分散性の相違は観察されなかった。しかしSOC5充填試料には微粒子が埋まっていた穴が多く観察され微粒子の輪郭が明確に観察できるのに対し、表面処理を施した微粒子ではマトリックスと密着しており、マトリックスと微粒子の界面で破断していないことが分かる。これによりV-SOC5充填試料ではマトリックスと微粒子界面の親和性が良いため、あるいは共有結合の存在により架橋試料のゴム状領域の E' 、引張弾性率、引張強度が高くなることが説明できる。^{1),10)}

Fig.5に示した引張試験における破断面のFE-SEM写真によると、架橋剤を10wt%添加したSOC5充填試料(a)では破断面に微粒子の表面が観察されマトリックスと微粒子の界面で破壊しており、架橋剤添加率を増加させると(b),(c)、破壊箇所がマトリックス内へと移行していることが分かる。架橋剤添加率を増加させた試料の引張試験では引張弾性率や引張強度が低いと破断伸びは高くなることがFig.7より示されている。高い破断伸びを示している試料の破断直前のマトリックスと微粒子界面はボイドの存在により引き剥がされた状態にあり、これにより破断面には微粒子表面が観察されたと推測できる。一方、引張弾性率や引張強度が増大すると破断は低伸びで起こる。この時の破断はマトリックスと微粒子界面が欠陥となる前に起こるため破断面には微粒子表面が観察できなかったと推定される。

4. 結 論

充填微粒子の表面特性およびマトリックスの架橋密度を変化させた微粒子充填エラストマーのレオロジー的性質、力学的性質および微粒子分散性を評価した。表面処理を施した微粒子を充填させた未架橋試料の動的粘弾性測定では、粒子間の構造形成が失われるため未処理の微粒子充填試料よりも G' や $|\eta^*|$ が低下した。微粒子に表面処理を施した系とマトリックスの架橋密度を増加させた系の架橋試料は共にゴム状領域の E' 、引張弾性率や引張強度が増大した。前者はマトリックスと微粒子界面の親和性が向上したことや共有結合が得られたこと、後者は架橋密度の増加によりマトリックスの自由運動が抑制されたためであると思われる。微粒子未充填試料では架橋密度の増加に関わらずゴム状領域の E' は温度上昇と共にやや増加しエントロピー弾性を示したが、微粒子充填率が増加すると試料のゴム状領域の E' は温度と共に低下した。一方、微粒子充填率の低い試料では架橋密度が低い場合にはエントロピー弾性挙動を示したが、架橋密度の上昇に伴い微粒子の凝集が顕著になりエネルギー弾性的な挙動へと変化した。

Fig.8 Optical micrographs of SOC5 and V-SOC5 filled silicone resins. Filler content : 15wt%.

Fig.9 FE-SEM photographs of fracture surface of SOC5 and V-SOC5 filled elastomers. Filler content : 57.7wt%.

REFERENCES

- 1) Nishi T, Izawa S, Akiyama S, “*Polymer ABC Handobook*”, NTS, 480 (2001).
- 2) Nishimura T, “*Kinousei Filler no Kaihatsugijutsu*”, CMC, 292 (2000).
- 3) Nakamura Y, Iida T, *Nihon Settyakugakkaishi*, **37**, 57 (2001).
- 4) Nakamura Y, Hida Y, Nishimura M, Iida T, *Nihon Settyakugakkaishi*, **37**, 92 (2001).
- 5) Mizuno H, Tobayama M, “*Hyomenshorigijutsu Handbook*”, NTS, 710 (2000).
- 6) Shohara K, Uotani K, Yamane H, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **31**, 5 (2003).
- 7) Matsumoto T, “*Bunsankei no Reoroji*”, Kobunnshi Kankoukai, 75 (1997).
- 8) “*Kouza Reoroji*”, Nihon Reoroji Gakkai ed, Kobunnshi Kankoukai, 31 (1992).
- 9) Stevenson L, David L, Gauthier C, Arambourg L, Davenas J, Vigier G, *Polymer*, **42**, 9287 (2001).
- 10) Nagata K, *Filler*, **5**, 49 (2001).