総 説

Rheology of Silicone Rubbers

by

Akira TAZAWA and Masamitsu TANIMURA

Toray Silicone Co., Ltd.

2-2 Chigusa-kaigan, Ichihara, Chiba 299-01

シリコンゴムのレオロジー

田沢 晃・谷村 正満*

(原稿受理：1986年9月8日)

1. 緒 言

シリコンゴムが工業的に生産されるようになってから、約40年になり、最早、新しい素材とは言えなくなったが、品質的な改良を目指した新製品の開発活動は、今なお活発であり、次々に新しい用途を見いだして、工業的な地位を確固たるものにつつつある。

これはいわゆる特殊ゴムの中にあっても、その特異な耐熱性、耐酸化安定性、耐候性、低温柔軟性、無毒性、電気特性等が他の有機系ゴムよりも優位であることと、製造量の増加および生産合理化によるコストダウンによって、コスト/パフォーマンスから見て割高感が薄れ、応用分野の裾野が画期的に広まったこと、および上記特性が省エネルギー、省資源、高信頼性、安全衛生性等の時代の要請に見事に合致していたことによるものと思われる。

このような用途および製品の多様化は、技術的にも新しい課題を次々にもたらすこととなり、物理強度の改善、難燃性の付与、耐油、耐溶剤性の改良では目覚ましい成果を挙げ、また最近では、繰り返す歪による疲労特性の改良等も可能となったが、技術的に未解決の問題も多い。シリコンゴムのレオロジーの問題もその一つであり、特に最近ではトータルコストダウンの意味から、加工時における生産性改善がゴム加工メーカーの重大関心事となっているが、未硬化ゴムのレオロジー特性の制御については、研究例もほとんどなく、個々の問題について試行錯誤的に解決を計らざるを得ないのが現状である。

また用途面でも、従来静的な応用分野が多かったのに対し、近年では動的な使われ方が増加しており、前記の耐疲労性のほか、振動に対する吸収特性の改善等も研究が緒についたばかりであり、今後の課題となっているものである。本総説は以上のような背景を踏まえて、シリコンゴムの特性を、主としてレオロジーを中心に簡単に解説すると同時に、実用的な観点から将来行われるべき研究課題を提起することを目的としている。

2. シリコンポリマーの特性

シリコンポリマーの中で最も簡単な構造をしているものは、ポリジメチルシロキサンであり、Fig. 1 に示す方法で製造されている。ポリマーの重合は酸または塩基性触媒によって進行し、重合度の調整は末端形成能力のある一官能性シロキシ基や水等の成分の量によって、任意に行うことができる。実際にこの方法によって低粘度オイルからゴムまで製造されている。

有機ポリマーと比較した場合のシリコンポリマーの特異な性質は、骨格をなすシロキサン結合に由来している。ケイ素と同族

I. 直接法によるクロロシランの製造

II. 加水分解によるオリゴマーの製造

III. オリゴマーの重合によるポリマーの製造

Fig. 1 Manufacturing process of polydimethylsiloxane.

* トーレスシリコン(株) 〒299-01 市原市千種海岸2-2

元素である炭素と比較すると、後者の価電子はL殻に属するのに対し、前者はM殻にあり、空のd軌道の寄与を大きく受けることになる。例えば、Si-O 結合距離は $1.64\text{\AA}$ であり、有機ポリマーにおけるC-C結合距離 $1.54\text{\AA}$ 、またはC-O結合距離 $1.43\text{\AA}$ よりも大きいものの、ケイ素と酸素の共有半径、またはイオン半径の和として計算される結合距離よりも小さくなっている。また、Si-O-Si の原子価角は $130^\circ\sim 160^\circ$ で、正四面体角の $109^\circ 28'$ よりもかなり大きく、やや直線的である。これらの事実は、Si-O 結合の二重結合性を示唆するものと解釈されている。一方、Si-O の結合エネルギーは 106.3kcal/mol であり、C-C 結合の 82.6kcal/mol 、C-O 結合の 85.5kcal/mol と比較しはるかに大きく、高い耐熱性を与えている。また、ケイ素の電気陰性度は 1.90 (Pauling) であって、炭素の 2.55 、酸素の 3.5 よりも小さく、Si-O 結合のイオン性は電気陰性度の差から 50% と計算される。これらの特性は、シリコンポリマー分子に大きな自由体積を与え、分子鎖の自由回転を容易にし、柔軟で嵩高い特徴をもたらすことになる。各結合軸回りの回転エネルギーを Table I に示す¹⁾。更にこのため、分子間の凝集力は有機ポリマーよりもかなり小さくなり、シリコンゴムの場合には高い物理強度が得られにくい理由にもなっている。

以上のことから、シリコンポリマーのガラス転移温度は低いことが予想される。事実、ポリジメチルシロキサン²⁾のガラス転移温度は -123°C 、結晶化温度は $-40\sim -50^\circ\text{C}$ と非常に低く、低温

流動性が優れている。架橋されたポリジメチルシロキサンでは、Fig. 2 に示すように、結晶化温度付近で弾性率の急激な変化が観察され、ゴムとしての耐寒限界と見なされる²⁾。メチル基の代りにフェニル基を導入すると、フェニル基含有量の増加とともに、ガラス転移温度は上昇するが、非常に少ない含有量で結晶化が妨げられる領域があり、この領域では流動点が大幅に低下する³⁾。この様子を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。このことを利用して、脆化温度が -110°C の超低温用シリコンゴムが実用化されている。

直鎖状ポリジメチルシロキサンの粘度と重量平均分子量の間には、直線関係が認められており、臨界分子量約3万以下では傾き 0.95 、これ以上では 3.6 であり、一般的に直鎖状ポリマーに見られる経験則に一致している^{4), 5)}。Fig. 5 に示すように、臨界分子量以下ではポリマー末端基の影響が現れ、シラノール基を持つポリマーでは、トリメチルシロキシ末端の場合よりも粘度が高くなる。この影響は、分子内末端基間の相互作用によって、それほど大きくはならないとの報告もあるが⁶⁾、低分子量になるほど末端構造の寄与が無視できなくなるのは間違いなからう。ポリジメチルシロキサンの粘度は、同一分子量の炭化水素系ポリマーよりも低く、温度依存性も小さい。

流動の活性化エネルギーは、Fig. 6 に示すように $3.4\sim 3.8\text{kcal}$ とかなり低く、広範囲の分子量に対してほぼ一定である^{7), 8)}。また、ケイ素上の有機基がメチル以外のプロピル、トリフロプロ

Table I. Barriers of rotation¹⁾.

Z	C-Z (kJ mol ⁻¹)	Si-Z (kJ mol ⁻¹)
Me	15.1	6.7
-O-	11.3	<0.8

Fig. 2 Storage modulus of crosslinked polydimethylsiloxane evaluated using a torsion pendulum.²⁾ Fig. 3 Effect of phenylmethylsiloxane content on glass transition temperature.³⁾ Fig. 4 Stiffening temperature as a function of molar content of phenylmethylsiloxane.³⁾

Fig. 5 Change in zero shear viscosity with molecular weight.⁵⁾

ピル、フェニル基と大きなものになるにつれ、粘度の温度依存性は高くなり、流動の活性化エネルギーが大きくなると報告されている⁷⁾。低分子量のポリジメチルシロキサンは、広範囲の剪断領域にわたってニュートン流体として振舞うが、高分子量になるにつれ非ニュートン性が顕著となる。この挙動は平均分子量のみならず、分子量分布によっても変わり、単分散に近いものほど、より高い剪断速度までニュートン性を保つ⁴⁾ (Fig. 7)。また当然、有機基の種類によっても挙動は異なるが、この場合は有機基が大きくなるにつれ、よりニュートン流体に近くなると報告されている⁷⁾。

3. シリコンゴムのレオロジーに関する課題

一口にシリコンゴムと言っても、その形態は様々である。

ゴムの加工という観点から分類すれば、高分子溶液体として取り扱えるポリマーのみからなる材料から、各種充填剤を配合した分散系までを含む。実際の加工機を考慮すれば、後者はポンプによる圧送が可能な液状ゴムと、2本ロールに代表される高馬力の、いわゆるミリング装置によって可塑化や混合が行われるミラブルゴムに分類される。一方、加工後の成形物の性状から見れば、柔軟で粘着感のある表面を有するゲル状物から、プラスチックに近い硬度のゴムまでが広義には含まれるだろう。架橋は加水分解性官能基とシラノール基との縮合反応、ヒドロシリル化反応による付加反応、または有機過酸化物により行われている。液状ゴムでは、分子量数万で末端にシラノール基やビニル基、加水分解可能な官能基を有するテレキレックポリマーが用いられるが、ミラブルゴムの場合は、分子量数十万のゴムと呼ばれるポリマーが使わ

Fig. 6 Energy of activation for viscous flow vs. degree of polymerization.⁷⁾

Fig. 7 Effect of molecular weight distribution on rate-dependent viscosity.⁴⁾

れる。充填剤としては種々のものが実用化されているが、特に物理強度を要求される場合は、表面活性の極めて高い微粉末状のシリカが最も一般的に使用されている。微粉末シリカを配合したシリコンゴム組成物の流動挙動は、著しい非線形を示し解析が困難なためか、あるいは、有機系ゴム組成物と比較して一般には流動性が良いので、それほど問題とされなかったためか、充填量の少ない系での報告例^{9~11)}以外、ほとんど見当たらない。混合機や加工機の設計に必要な機械強度、動力等を推定するためのエンジニアリングデータという意味の実用的観点から、剪断速度-剪断応力の測定例¹²⁾はある。しかし、材料の加工性、成形性については理論的解析はもちろん、経験則による一般化もできないのが現状である。

3・1 シリコンゲル

シリコンゲルと呼ばれる一連の製品群は、電子・電気部品の保護材として広く利用されているが、最近、電子部品の微細化に伴い、従来の防湿、防塵という目的以外に、振動や熱ショックからの保護が重要になりつつある。また、シリコンの各種物性の温度依存性が小さいことに注目した、防振部品への応用も進められている。ゲルを区分する主たる特性は硬化物の柔軟性であるが、その測定法は規定されたものがなく、JISK 2220 (グリース)、JISK 2207 (石油アスファルト) に規定される稠度、または針入度試験法による測定値をもって表現されてきた。これらの測定値は、当然ながらゲルの動的特性や防振特性を反映したものではなく、類似の柔軟性を持つゲルでも、性能が顕著に異なる場合が多い。典型例を Fig. 8 と Table II に示した。シリコンゲルはポリマーのみからなる場合が多く、従ってこの粘弾性の制御はポ

Table II. Properties of silicone gel. Storage modulus and loss modulus were measured by a cone-plate rheometer at 1Hz/60°C.

Sample	Penetration		Moduli (dyne/cm ²)	
	JIS K2220	JIS K2207	G'	G''
1	47	174	29,700	74,100
2	46	150	1,140	29,700

Fig. 8 Damping properties of silicone gel. 1 and 2 correspond to sample numbers in Table II.

リマー設計の問題であり、充填系と比較し構造はより単純であると言えるが、まだ技術的にも理論的にも確立されておらず、今後の研究課題となっている。

3・2 ミラブルシリコンゴム

ミラブルシリコンゴムは有機系ゴムと同様に、2本ロールで素練り、混練を行った後、圧縮成形、射出成形、トランスファー成形、押出成形等により成形加工される。このような一連の加工作業での加工性の試験方法は、規格化されたものがほとんどなく、現場における種々の問題や現象を予想するのは極めて困難である。

未硬化のシリコンゴムの流動挙動は、充填剤含有量や剪断領域によって複雑に変化するが¹²⁾、一般的には擬塑性流動体と見なせる。可塑性粘度の測定法としては、ウィリアムス可塑性計に代表される圧縮形、ムーニー粘度計に代表される回転形、および押出形可塑性計によるものがあり、試料の受ける剪断速度はそれぞれ $10^{-5} \sim 10^{-1}$, $10^{-2} \sim 10$, および $10^{-1} \sim 10^4$ (1/sec) の範囲にある¹³⁾。JISK 6300 (未加硫ゴム物理試験方法) には、ムーニー粘度計およびウィリアムス可塑性計による試験方法が規定されているが、シリコンゴムでは後者が専ら採用されている。この方法により得られる可塑性値は、広範囲な剪断領域における流動の複雑な平均値であって、その物理的意味は必ずしも明確ではないが、材料の大まかな流動性の目安とは成り得る。しかし、未硬化のゴム材料は典型的な粘弾性体であり、単一の作業機においてさえ、そこでの加工性に対して重要なタイムスケールもしくは歪速度の分布が極めて広範囲であることを考えると、いかなる可塑性計であっても、それだけではいかにも不十分であると言わざるを得ないだろう。

Fig. 9, 10 および Fig. 11, 12 に示した例は、重量平均分子量

Fig. 9 Storage modulus of silicon rubber stocks measured by a parallel plate rheometer at 50°C. Sample 3 shows better processability than sample 4.

Fig. 10 Storage modulus of silicone rubber stocks as a function of strain at 10Hz/50°C. 3 and 4 correspond to sample numbers in Fig. 9.

Fig. 11 Storage modulus of silicone rubber stocks measured at 50°C. Sample 5 shows better processability than sample 6.

が約50万のポリジメチルシロキサンゴム 100 部に、沈降シリカ40部と、少量の可塑剤と添加剤を配合したシリコンゴム組成体で、化学組成上は同一と見なされるサンプルについて、動的粘弾性を測定した結果である。図中番号で示したサンプルNo.3はNo.4よりも、またNo.5はNo.6よりも実際の加工機で加工性が良好と判定された。Fig. 9 および Fig. 11 から、No.3およびNo.5の方がそれぞれNo.4およびNo.6よりも、貯蔵弾性率 G' が低周波数側へいくほど低下が顕著であり、いわゆる構造性が低いと見なされる。しか

Fig. 12 Storage modulus of silicone rubber stocks as a function of strain at 10Hz/50°C. 5 and 6 correspond to sample numbers in Fig. 11.

し、Fig. 10, 12 の歪依存性を見ると、Na 3 は Na 4 よりも線形領域が広いのに対し、Na 5 は Na 6 よりも逆に若干狭くなっている。すなわち、上記二つの例における「構造的な差」は、その内容を異にしていると考えられる。

シリコーンゴムも有機系ゴムと同様、ポリマー分散媒中に粒子が単に分散した構造ではなく、複雑な高次構造を形成していると考えられている。このようなゴムの構造は、充填剤表面に拘束された相（バウンドラバー）によって特徴づけられている^{14), 15)}。更にシリコーンゴムに特有なレオロジー特性として、クレープ硬化 (Crepe hardening) と呼ばれる貯蔵中の硬化現象がある。これはバウンドラバーの増加と、その構造変化と密接な関連があり、充填剤であるシリカの表面シラノール基が重要な役割を果たしていると言われている。

シリコーンゴムの場合、バウンドラバーの生成は物理的な構造変化であるとの報告¹⁶⁾もあるが、熱処理が施される場合にはシリカ表面のシラノール基の活性から、化学反応の寄与も無視できないと考えられる¹⁷⁻¹⁹⁾。またシラノール基末端ポリマーでは、シリカとの相互作用は非常に強くなり、クレープ硬化したゴムは過酸化化物により化学的に架橋したゴムに匹敵する物理強度を示す²⁰⁾。これらのことを考えると、複合体としてのゴムのミクロ構造解析が是非必要であると考えられる。

最近、パルス法 NMR によりバウンドラバーの構造や生成機構について解析が試みられている。田中、野村らは天然ゴムにカーボンブラックを充填したゴム組成物のバウンドラバーの生成をこの方法により解析し、バウンドラバーは緩く拘束された相と、緊密に拘束された相から成っていること、その生成はカーボンブラックの分散と平行して混練初期に急速に起こり、混練の進行に伴ってより緊密な構造に変化して行くことを示した²¹⁾。また、ポリイソプレン/シリカ充填系でも同様な解析を行い、バウンドラバーの生成、構造にはシリカ表面シラノール基の寄与が大きいことを示した^{22), 23)}。シリコーンゴムに対するこの種の研究は始められたばかりであり²⁴⁾、詳細な報告はまだ見当たらない。しかしながら、先に挙げた二つの例からも示されるように、ゴムの加工とい

う実用的見地からすれば、ゴムの高次構造と粘弾性挙動の関係を明確にし、これを制御することは極めて重要であり、今後の研究が待たれる課題と言える。

文 献

- 1) Baney, R.H., Voigt, C.E., and Mentele, J.W., "Structure-Solubility Relationships in Polymers", ed. H. Seymour (1977), Academic Press, New York.
- 2) Falender, J., and Monroe, C.M., *ACS Rubber Division Preprints*, No. 6 (1973).
- 3) Polmanteer, K.E., and Hunter, M.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**(1), 3 (1959).
- 4) Lee, C.L., Polmanteer, K.E., and King, E.G., *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 1909 (1970).
- 5) Wilkinson, G., Gordon, F., Stone, A., and Abel, E.W., "Comprehensive Organometallic Chemistry" (1982), Pergamon Press, New York.
- 6) LaRochelle, R.W., Cargioli, J.D., and Williams, E.A., *Macromolecules*, **9**(1), 85 (1976).
- 7) Polmanteer, K.E., *Elastoplastics*, **2**, July, 165 (1970).
- 8) Dill, T.J., Falender, J.R., and McHale, A.H., *ACS Polym. Prepr.*, **22**(2), 403 (1981).
- 9) Cantu, T.S., Caruthers, J.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3079 (1982).
- 10) Ziegelbaur, R.S., and Caruthers, J.M., *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **17**, 45 (1985).
- 11) Kosinski, L.E., and Caruthers, J.M., *ibid.*, **17**, 69 (1985).
- 12) 中島 功, 有我 欣司, "けい素樹脂" (1970), 日刊工業新聞社.
- 13) "ゴム試験法" (1980), 日本ゴム協会.
- 14) Cotten, G.R., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 548 (1975).
- 15) Southwart, D.W., *Polymer*, **17**, Feb., 147 (1976).
- 16) Vondracek, P., and Schätz, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3211 (1977).
- 17) Berrod, G., Vidal, A., Papirer, E., and Donnet, J.B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 833 (1981).
- 18) idem, *ibid.*, **26**, 1015 (1981).
- 19) Li Yu-fu, Xia Yong-xia, Xu Dong-peng, and Li Guang-liang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3069 (1981).
- 20) Boonstra, B.B., H. Cochrane, H., and Dannenberg, E.M., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 558 (1975).
- 21) Serizawa, H., Ito, M., Kanamoto, T., Tanaka, K., and Nomura, A., *Polym. J.*, **14**(2), 149 (1982).
- 22) Ito, M., Nakamura, T., and Tanaka, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**(8), 3493 (1985).
- 23) 伊藤 真義, 中村 武房, 田中 公二, 日本ゴム協会誌, **58**(7), 468 (1985).
- 24) Tanaka, H., Yukawa, H., Fujita, S., Nishi, T., and Hyodo, S., *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, **27**, 549 (1984).