EVA 変性シリコーンの二三の物性と表面構造

瀬沼 昭高*・箱崎 順一*

Some Properties and Surface Structure of EVA Modified Silicone

Akitaka SENUMA and Jun-ichi HAKOZAKI

The reactants were obtained by mechanical mixing of vinyl functional polysiloxane and EVA under heat. From ATR and contact angle measurements of the castfilm of the reactants, the content of the siloxane component near the exposed surface was observed to be higher than that near the glass side of the film for the 95% EVA modified sample. A smaller difference was observed for the 40% modified film. The molten reactant was able to flow under shear and its apparent melt viscosity was more dependent on the shear rate and less on the temperature in comparison with EVA's. The reactants exhibited the shape memory effect.

Key words : Polysiloxane-EVA reactant/Melt viscosity/Shape memory/Surface morphology

1. 緒 言

一般にポリジメチルシロキサンなどのシリコーンと含炭素系樹脂とは相溶性が低いいため、両者を混合すると相分離を起しやすく、含シリコーン樹脂成形品の表面には表面エネルギーの低いシリコーンが析出したりする。またシリカなどの充填材を含まないシリコーンゴムは機械的強度が低く¹⁾、実用的に支障をきたす場合がある。

このような問題点を解決するために、例えば、ポリカーボネート²⁾などの含炭素系樹脂とシリコーンとのブロック共重合体、あるいはスチレン³⁾、メチルメタクリレート⁴⁾などのモノマーとシリコーンとの共重合体、アミノポリシロキサンと無水物によるポリ(シロキサン-イミド)共重合体⁵⁾などの検討が行われてき

ている。

これらの共重合体では相分離によるドメインが形成され、また、その成形物の表面では特定の成分の濃縮が観察されることが多い。

一方、筆者らはメチルビニルシロキサン含有ポリシロキサンとエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)とを加熱混練することにより反応物を得ている⁶⁾。

この反応物(WER)は、大部分のポリシロキサン同士が反応しており、一部分のポリシロキサンがEVAと結合しており、大部分のEVAは未反応であると考えられ、ポリシロキサン相とEVA相は数 μm オーダーのドメインで相分離している。

この報告では、WERのキャストフィルムの表面を対水接触角法およびフーリエ変換赤外吸収法(Fourier-Transform Infrared Absorption Spectrometry: FTIR)の多重反射法(Attenuated Total Reflection: ATR)により分析し、フィルム表面でのシリコーン成分の濃縮あるいは希釈現象があるかどうか検討する。

また、あわせて、WERの流動特性、機械的性質その他の物性を測定する。

* 日本ユニカー(株)樹脂技術研究所
川崎市川崎区浮島町 8-1 (〒210)
Nippon Unicar Co. Ltd., 8-1 Ukishima-cho
Kawasaki-ku Kawasaki 210 Japan
1990. 11. 30

2. 実 験

2.1 試 料

試料として、表1のものを先の方法⁶⁾に準じて調整した。なお、ポリシロキサン (WGS) として、メチルビニルシロキサン含有量 0.8 モル%，70°C での可塑性 80 のシリコンガムストックを、EVA (EVB) として酢酸ビニル含量 7.5 モル%，MFR 値 16.2 g/10 min (190°C) の原料を用いた。所定の組成の原料をパンバリータイプの HAAKE SYSTEM 40 にて温度 165°C，ローターの回転数 50 rpm で 70 分間混練して試料を得た。

また、WGS に 1.0 重量%の 1,3-ジ (*t*-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (化薬ヌーリー製：商品名 “パーカドックス 14”) を添加し真鍮製スパーサーと共に、厚さ 0.3 mm の PET フィルム間に挟み、東邦マンナリー製 TBD-50 型油圧成形機で、圧力 5 MPa，温度 180°C，加圧時間 10 分間の条件で成形し、厚さ約 1 mm の架橋シート (WGSX) を得た。

2.2 機械的性質

a. 試料シート

試料を油圧成形機で、厚さ約 1 mm および 2 mm のシートとした。

b. 引張特性

東洋ボルドウィン製テンシロン STM-10 型引張試験機にて引張特性の測定を行った。

試料は、厚さ 1 mm のシートを JIS 3 号で打ち抜いたものを使用し、引張強さおよび伸びの測定を JIS K 6760 に従って引張速度 200 mm/min で行い、ステイフネスの測定を引張速度 10 mm/min で行った。

c. 硬 度

厚さ 2 mm の試料のデュロメーター硬さを JIS K 7215 に従ってタイプ A にて測定した。

2.3 流動特性

東洋精機製 キャピラリー 型粘度計 キャピログラフ 1B にて WER-1 と EVB の見掛け粘度特性を測定した。使用した粘度計のパレルの内径は 9.55 mm であり、キャピラリーは管長 10 mm，孔径 1.0 mm のものを使用した。ピストン速度は 0.5~500 mm/min で、温度は WER-1 については 120~230°C で、EVB については 120~190°C で測定した。

なお、管長補正は行わず、見掛け粘度を求めた。

2.4 引張応力-伸び履歴曲線

東洋精機製恒温水槽付きインストロン型引張試験機により 23°C における WER-1 および EVB の引張応力-伸び履歴曲線と、80°C における WER-1 の引張応力-伸び履歴曲線の測定を行った。

Table 1 Sample

Name	WGS (wt %)	EVB (wt %)
WER-1	60.0	40.0
WER-2	5.0	95.0

試料は、厚さ 1 mm のシートを JIS 3 号で打ち抜いたものを使用し、200 mm/min の速度で測定した。なお、各シートの破断時伸びの 80% 伸長における履歴曲線を求めた。

2.5 収 縮 性

東洋精機製キャピラリー型粘度計キャピログラフ 1B にて WER-1 を押し出して、外径 1.7 mm のロッドを得た。ピストン速度 0.5 mm/min，温度 190°C で押し出した。

このロッドに間隔 50 mm の印をつけ、インストロン型引張試験機により 23°C にて 50 mm/min で 300% 延伸した後そのまま 10 分間放置し、引張試験機から取り外した。延伸ロッドの標点間は 90 mm になっていた。このロッドを所定の温度の恒温水槽に 1 分間浸漬後取り出し、3 時間放置した後その長さをマイクロメーターで計測し、収縮性を算出した。

2.4 A T R

WER-1 および WER-2 のキャストフィルムを作成した。

試料 2 g に 100 ml のクロロホルムを加えて還流した後シャーレ内でキャストフィルムとした。フィルムの厚さは、約 50 μm であった。

キャストフィルム表面の ATR 測定を Perkin-Elmer 製 1750 型 FTIR にて行った。

プリズムとして KRS-5 を使用し、入射角 45° で 100 回スキャンした。

測定はキャストフィルムの空気側表面およびガラス側表面について行い、両者の差スペクトルを得た。

差スペクトルは EVA のアセトキシ基による 1740 cm^{-1} のカルボニル基の伸縮振動による吸収を相殺するようにした。

2.5 対水接触角測定

キャストフィルムの空気側表面およびガラス側表面についてそのフィルム表面に 0.5 ml の水滴を置き、 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ にて接触角の測定を行った。

また、参考のために、加圧成形された EVB および WGSX の表面の対水接触角も測定した。なお、表面は加圧成形時に PET に接触していた。

2.6 偏光顕微鏡観察

キャストフィルムを 23°C でニコン製 FX-POL 型偏光顕微鏡にて観察した。

Fig. 1 Relationships between apparent melt viscosities and shear rate of WER-1 at various temperature

Fig. 2 Relationships between apparent melt viscosities and shear rate of EVB at various temperature

3. 結果および考察

3.1 流動特性

図1および図2に WER-1 および EVB の見掛け粘度特性を示した。

せん断速度が 10^2 s^{-1} における WER-1 および EVB の見掛け粘度の活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ、17.0 および 21.9 kJ/mol となり、WER-1 は EVB に比べて見掛け粘度の温度依存性が低くなっていた。これは WER-1 を構成しているポリシロキサン同士が架橋しており、温度が上昇しても架橋構造のために分子運動が拘束されており、流動運動が妨げられているためと推測される。

また、WER-1 は EVB に比べて見掛け粘度のせん

Fig. 3 Stress-strain hysteresis curves of WER-1 and of EVB at 23°C , and of WER-1 at 80°C , respectively

断速度依存性が大きくなっている。これは、構成するポリシロキサン分子の分子間引力が小さいため¹⁾、低せん断力でも変形しやすい性質を持っているためと推測される。したがって、WER-1 は高温で押し出すより高せん断速度で押し出した方が粘度の低下率が大きく、加工しやすくなるといえる。

3.2 機械的性質

表2に試料の機械的性質を示した。

シリカなどを含まないシリコーンゴムは引張強さが10 分の数 MPa オーダーしかない¹⁾など、機械的強度が低く、実用的に支障をきたす場合があるが、Summers ら⁴⁾によるとシロキサン成分が 70 wt% のポリ(シロキサン-イミド)共重合体の引張強さは約 25 MPa に増大している。

WER の場合は原料の EVA の引張強さが 10 MPa 強しかないため数~10 MPa 程度にしか上昇していない。

しかし、純粋のシリコーンゴムに比べると実用的な強度が付与されているといえる。また、WER の硬度は EVA よりも小さくなっている。

反応物のスティッフネスの値がいくぶん大きくなっているのは、シリコーンの架橋構造が初期弾性率を増大させているためと推測される。

3.3 形状記憶性

図3に引張応力-伸び履歴曲線を示した。

室温では WER-1 の残留ひずみは熱可塑性プラス

Table 2 Mechanical property of sample

Item	Method	Unit	WER-1	WER-2	EVB
Tensile strength	JIS K 6760	MPa	4.5	12.3	14.0
Elongation	JIS K 6760	%	500	650	650
Stiffness	ASTM D 638	MPa	50	40	40
Hardness (Shore A)	JIS K 7215	—	57	85	90

チックである EVB のそれに比べて小さくはなっているが、ある程度大きい値を示しており、ゴムとプラスチックの中間の挙動を示している。

しかし、高温では延伸後の自由伸長の状態ではほとんど元の形状に戻る。したがって、WER-1 は高温ではゴムライクの挙動をしている。

なお、EVB の DSC (示差走査熱量計) による結晶融解挙動を観察すると室温付近から約 90°C の間で融解が起こり、約 75°C で最大値を示す⁹⁾。したがって、80°C では EVB 内部にはほとんど結晶部分が存在しなくなるため、延伸時に流動が起こり、ひずみが緩和されるため、延伸後の形状回復は起こらないと考えられる。

図 4 に WER-1 の収縮性を示した。

試料の WER-1 のロッドは 23°C にて変形後、固定されたものであるが、高温になるに従って収縮率が増加し、90°C 付近で平衡状態になっている。

ここで WER-1 の収縮現象を、図 5 に示した単純なモデルにより考えてみる。

(1) WER-1 は結晶 EVA、非晶 EVA および架橋ポリシロキサン分子から構成されており、架橋ポリシロキサン分子の一部分が EVA-ポリシロキサン結合体を介して EVA 結晶に組み込まれているとする。

(2) WER-1 を室温で延伸すると、EVA の非晶部の一部が流動し、一部が配向することにより、結晶間の距離が広がる。架橋ポリシロキサン分子は配向するが、分子の一部分が EVA-ポリシロキサン結合体を介して EVA 結晶に組み込まれているため、延伸される。

室温で延伸を停止し、自由伸長の状態にすると、分子の一部は緩和するが、大部分の分子は配向したまま存在する。

(3) 自由伸長の状態で高温にし、結晶を融解すると、それまで分子の一部分が EVA 結晶に組み込まれていたために延伸されていた架橋ポリシロキサン分子がゴム弾性により元の形状に戻るため、WER-1 が元の形状近くまで収縮する。

架橋ポリシロキサン分子が存在していないと結晶が融解した際、EVA 分子のほとんどが自由末端の分子となり、ひずみが緩和され、ほとんど収縮しなくなると考えられる。したがって、WER-1 は形状記憶性のある熱可塑性エラストマーの一種といえる。

一般に、ポリエチレンなどの結晶性ポリマーを架橋後、変形・固定することにより熱収縮性成形品が得られる⁷⁾が、通常は架橋物の成形は困難なため、非架橋物を成形後電子線照射などの手法により後架橋する方法が取られている。しかるに WER-1 は架橋構造を持

Fig. 4 Relationship of shrinkage of stressed WER-1 against temperature

Fig. 5 Schematic molecular structures of WER-1

(a); before elongation, (b); after elongation at room temperature and (c); under heat, where A, C and S are an amorphous EVA molecule, a crystalline of EVA and a polysiloxane network, respectively

ちながらせん断により流動性を示すため、後架橋工程を行わなくても熱収縮性成形品が得られる可能性がある。

3.4 分散状態

図 6 および図 7 に WER-1 および WER-2 の偏光顕微鏡写真を示した。

先に筆者ら⁹⁾は、ポリシロキサン成分が 60 wt% の EVA 変性シリコンのモルフォロジーを検討し、EVA が連続相、ポリシロキサン成分が非連続相を形成していることを報告しているが、ほとんど同一組成の WER-1 も同じように、EVA が連続相、ポリシロキサン成分が非連続相を形成している。また、バルクのポリシロキサン成分が少ない WER-2 においても、EVA が連続相、ポリシロキサン成分が数 μm オーダーのドメインの非連続相を形成している。

Table 3 Contact angle of sample

Sample	Surface	Contact Angle (°)
WER-1	Air side	97.6
	Glass side	96.0
WER-2	Air side	92.5
	Glass side	80.8
EVB	—	72.1
WGSX	—	100.0

3.5 表面構造

表 3 に、対水接触角の測定結果を示した。

WER-2 フィルムでは、ガラス側表面よりも空気側表面の方が、大きい接触角を示している。

一方、WER-1 フィルムでは、接触角の絶対値は大きくなっており、両表面における値の差が小さくなっている。

接触角は、フィルム表面の厚さ数 nm 程度の分子構造を反映すると考えられる。したがって、WER-2 フィルムにおける極表面では、ガラス側表面よりも空気側表面の方にポリシロキサン成分が、より濃縮されているものと推測される。

一方、WER-1 フィルムにおける極表面ではポリシロキサン成分の分散が見掛上均一に近くなっているものと推測される。

図 8 および図 9 に WER-1 および WER-2 の ATR スペクトルを示した。

それぞれ、(a) はキャストフィルムの空気側表面、

100 μ m

Fig. 6 Photograph of the polarization microscope of WER-1 cast-film

100 μ m

Fig. 7 Photograph of the polarization microscope of WER-2 cast-film

Fig. 8 ATR spectra of WER-1 cast-film at (a) air side surface, and at (b) glass side surface, and (c) difference spectrum between (a) and (b)

Fig. 9 ATR spectra of WER-2 cast-film at (a) air side surface, and at (b) glass side surface, and (c) difference spectrum between (a) and (b)

(b) はガラス側表面の ATR スペクトルであり、(c) は差スペクトル [(a)-(b)] である。

WER-2 の差スペクトルでは 1020 cm^{-1} の Si-O 非対称伸縮振動による吸収および 795 cm^{-1} の Si-CH₃ 伸縮振動による吸収が観察されるが、WER-1 の差スペクトルではこれらの吸収が相殺されていることがわかる。

ATR 測定において赤外光の試料表面への侵入深さ d は次式で表される⁹⁾。

$$d = \lambda / [2\pi \{ \sin^2 \alpha - (n_2/n_1)^2 \}]^{1/2}$$

ここで α は入射角、 λ はプリズムの波長、 n_1 および n_2 はそれぞれプリズムおよび試料の屈折率である。

この結果、KRS-5 プリズムによる ATR スペクトルは深さ数百 nm オーダーまでの情報を与える⁹⁾。したがって、WER-2 のキャストフィルムでは空気側表面の数百 nm 程度の深さ領域においてポリシロキサン成分が、より濃縮されているものと推測される。

一方、WER-1 のキャストフィルムではポリシロキサン成分の分散が見掛け上均一になっているものと推測される。

Schmitt ら²⁾ はビスフェノール-A-ポリジメチルシロキサン共重合体のキャストフィルム表面にポリジメチルシロキサン成分が濃縮されていることを示した。

また、Clark ら³⁾ はポリスチレン-ポリジメチルシロキサン共重合体の表面もまたポリジメチルシロキサン成分が濃縮されているとしている。

同様に、Summers ら⁴⁾ はポリ(シロキサン-イミド)

共重合体の表面もまたポリジメチルシロキサン成分が濃縮されているとしている。

WER においても同様に、ポリシロキサンのバルク濃度が 5 wt% と低い場合は空気側表面にポリシロキサン成分がより濃縮されていると推測される。

一方、ポリシロキサンの濃度が 60 wt% と高い場合はポリシロキサン成分の分散が均一になっていることが推測される。

これは、ポリシロキサンの濃度が高い場合は相分離によるポリシロキサン成分の濃縮度合いが相対的に低くなり、また、空気側表面にポリシロキサン成分がある程度濃縮されても元のポリシロキサン成分に対する濃度変化が相対的に小さくなるためと推測される。

5. 結 語

メチルビニルシロキサン含有ポリシロキサンと EVA とを加熱混練することにより反応物を得た。

ポリシロキサン含有率が低い反応物のキャストフィルムの空気側表面はガラス側表面に比べてポリシロキサンがより濃縮されていることがわかった。

この反応物は流動性があり、EVA に比べて見掛け粘度のせん断速度依存性が大きく、温度依存性が小さく、また、形状記憶性を示した。

これらの性質は、大部分のポリシロキサン同士が架橋しており、一部分のポリシロキサンと EVA が結合しており、大部分の EVA は未反応であることに起因すると推測される。

すなわち、ポリシロキサン分子は変形しやすいため高せん断速度で流動するが、温度上昇による架橋構造の減少は少ないと推測される。

また、内部ひずみが固定化された反応物は架橋構造により元の形状に戻ろうとする力が働くが、低温ではEVAの結晶構造がこれを阻害しているためあまり変形しないが、高温では結晶構造が消滅するため元の形状に戻ると推測される。

この反応物は非充填シリコーンに比べて引張強度がある程度改善されていた。

参 考 文 献

- 1) 鹿目 彰：シリコーン樹脂，(1971) 工業調査会
- 2) Schmitt, R. L., Gardella, Jr, J. A., Magill, J. H.,

- Salvati, Jr, L., Chin, R. L.: *Macromolecules*, **18**, 2675 (1985)
- 3) Clark, D. T., Peeling, J., O'Malley, J. M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 343 (1976)
 - 4) Kawakami, Y., Murthy, R. A., Yamashita, Y.: *Macromol. Chem.*, **185**, 9 (1984)
 - 5) Summers, J. D., Arnold, C. A., McGrath, J. E.: *Mod. Plast. Int.*, 19 Mar 47 (1989)
 - 6) 瀬沼昭高, 箱崎順一, 長井利之, 林昭夫, 塚田喜六: 日ゴム協誌, **62**, 719 (1989)
 - 7) 特公昭 58-54009 (日本ユニカー)
 - 8) 日本分析化学会編: 高分子分析ハンドブック, (1985) P 63 (朝倉書店)
 - 9) 錦田晃一, 岩本令吉: 赤外法による材料分析 (講談社)