

ナノシリカ充填シリコーンゴムの構造解析[相補利用] Structural Analysis of Nanosilica-filled Silicone Rubber

野田 実希, 妹尾 政宣, 和泉 篤士, 首藤 靖幸
Miki Noda, Kazunobu Senoo, Atsushi Izumi, Yasuyuki Shudo

住友ベークライト株式会社
Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

シリコーンゴムは高い化学的安定性を備えているため、多様な用途が期待されている。しかし、引裂き強度の弱さが課題である。本研究では、ナノシリカ充填シリコーンゴムの延伸過程におけるナノシリカ凝集体構造を解析することにより、高性能シリコーンゴムの開発を目的とした。各延伸状態での極小角 X 線散乱測定によって、延伸後期からナノシリカ凝集体の伸長および高次構造の形成が観察された。

キーワード： USAXS, 延伸, ナノシリカ, シリコーンゴム

背景と研究目的：

シリコーンゴムは耐熱性や耐寒性に優れるほか、圧縮永久歪み、耐薬品性、耐候性、耐オゾン性を備えた化学的に安定なゴムである。また、離型性や電気絶縁性、気体透過性、透明性なども良好であることから、自動車や太陽電池、建材、電気・電子分野など幅広いアプリケーションで用いられている。

一方、多様な用途が期待されるシリコーンゴムの課題として、引裂強度の弱さが挙げられる。通常、シリコーンゴムの引裂強度は室温下で 10 N/mm 以下であり、破断強度も 3 MPa と低い。

我々はポリジメチルシロキサン(PDMS)にナノシリカを充填することで、高引裂強度を備えたシリコーンゴムを開発している。ナノシリカによる高引裂強度の発現メカニズム解明のため、これまで、ナノシリカ充填 PDMS の延伸過程における小角 X 線散乱(SAXS)測定により $q=0.03\sim 0.4\text{ nm}^{-1}$ の範囲でのナノシリカ凝集体構造を観察したが、小角分解能が足りないこと、延伸時に PDMS とナノシリカ界面で生じる空隙由来とナノシリカ凝集体由来との散乱情報を区別できないことが問題であった。そこで本課題では、極小角 X 線散乱測定(USAXS)を実施し、ゴム中でナノシリカが形成する凝集体構造を解明することにより、高性能シリコーンゴムの開発を前進させることを目的とした。

実験方法：

ナノシリカ(一次粒子径：7 nm)を充填した PDMS(充填率：0, 34.1 wt%)はニーダーにて混練し、170°C で 10 分間静置することにより一次架橋した後、200°C で 4 時間加熱することで二次架橋させた。架橋させたシートを周長 50 mm, 幅 1.5 mm のリング状に切断したものを試料とした。USAXS 測定は BL19B2 で実施した。図 1 に USAXS 測定時の試料周りのセットアップを示した。検出器間の距離は 42 m, 露光時間は PDMS で 3 分, シリカ充填 PDMS で 1 分, 検出器は PILATUS 2M を用いた。各試料について、未延伸および延伸状態における USAXS を測定した。

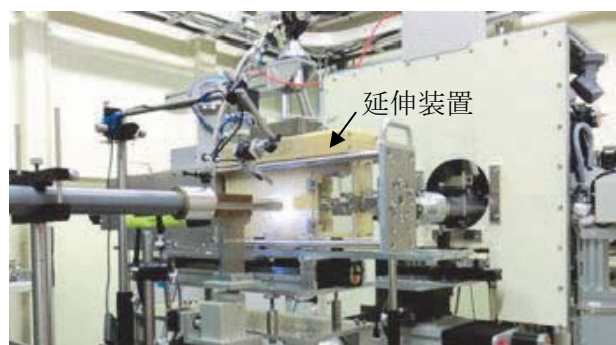


図 1. USAXS 測定時の試料周りセットアップ

実験結果：

図2にはシリカ充填 PDMS の1倍, 3.4倍および7倍延伸状態での二次元パターンを示した。

全ての倍率においてバタフライパターンが観察され, 延伸することによりバタフライパターンの形状が変化した。延伸方向に伸びたバタフライパターンから, 延伸方向に不均一な構造が存在していることが分かった。この結果は, $q=0.03\sim 0.4\text{ nm}^{-1}$ の範囲で以前に測定した SAXS 結果と一致していた[1]。また, 延伸倍率が大きくなるに伴い, バタフライパターンが小さくなった。延伸方向と垂直な方向に現れた強い散乱は, 試料サイズよりビームが大きいため試料からはみ出たことによるストリークであると思われる。

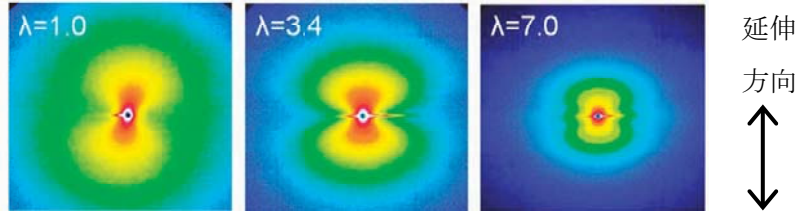


図2. シリカ充填 PDMS 延伸状態での USAXS 二次元パターン

図3(a)には, 空気散乱および未延伸状態での各試料について, 吸収補正後の延伸方向でのプロファイルを示した。PDMS は空気散乱と重なるため, 今回の測定条件では十分な統計量は得られなかった。一方, シリカ充填 PDMS は $q=0.01\sim 0.1\text{ nm}^{-1}$ の範囲で特徴的な散乱関数が得られた。図3(b)には, シリカ充填 PDMS の各延伸倍率における, 吸収補正および空気散乱除去後の延伸方向でのプロファイルを示した。 $q=0.03\text{ nm}^{-1}$ 付近に屈曲点が存在すること, さらに延伸倍率が大きくなるに伴い, 屈曲点より小角側の傾きが変化する様子が観察された。屈曲点付近の Guinier プロットから求めたナノシリカ凝集体の慣性半径(R_g)[2], および屈曲点($q=0.03\text{ nm}^{-1}$)より小角側の傾きをそれぞれ図4に示した。この傾きとは, 散乱強度 $I(q)\propto q^{-m}$ の m とした。ここで, 小角の散乱関数の立ち上がりをもたらす不均一な構造がシリカの凝集体であると仮定すると, この傾きは凝集体の質量フラクタル次元(D_M)を示していると考えられる。凝集体の慣性半径と傾きは延伸によって増加し, 延伸倍率 5.8 倍で傾きが急激に変化した。この結果は, 延伸倍率 5.8 倍において延伸方向に線状に配列した凝集構造($D_M\approx 1$)が形成され, 更なる延伸によってそれらが互いに 2 次的に凝集し始める過程($D_M\rightarrow 2$)を示しており, この構造形成過程が Guinier プロットから求められる慣性半径の増加としても観察されたと考えられる。

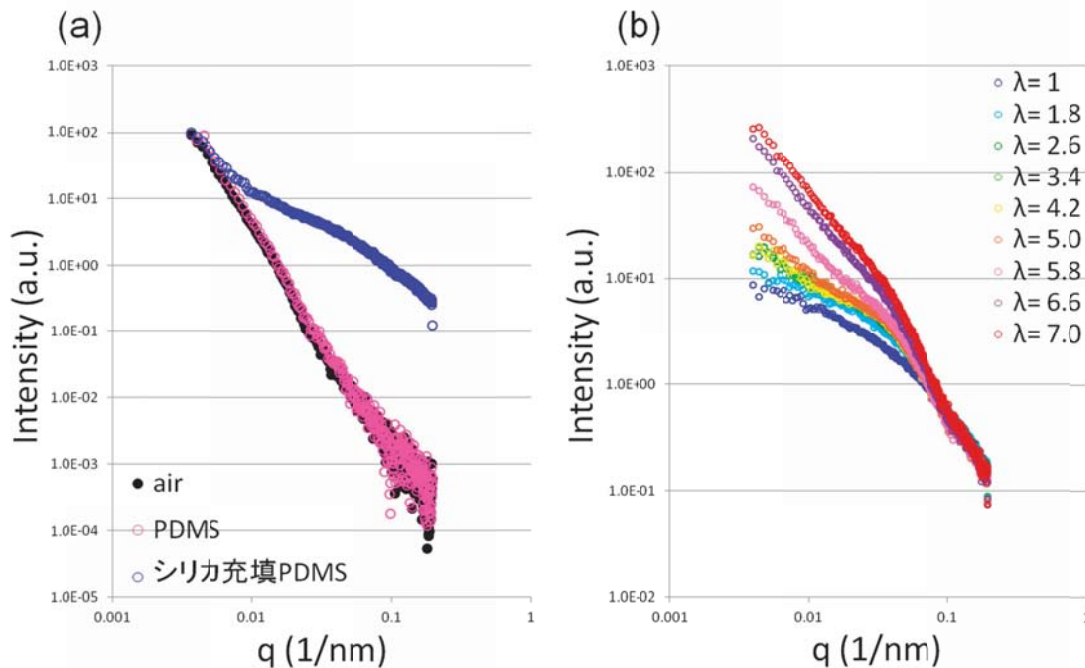


図3. (a)空気, PDMS, シリカ充填 PDMS の延伸方向の USAXS プロファイル
(b)シリカ充填 PDMS の各延伸倍率における延伸方向のプロファイル

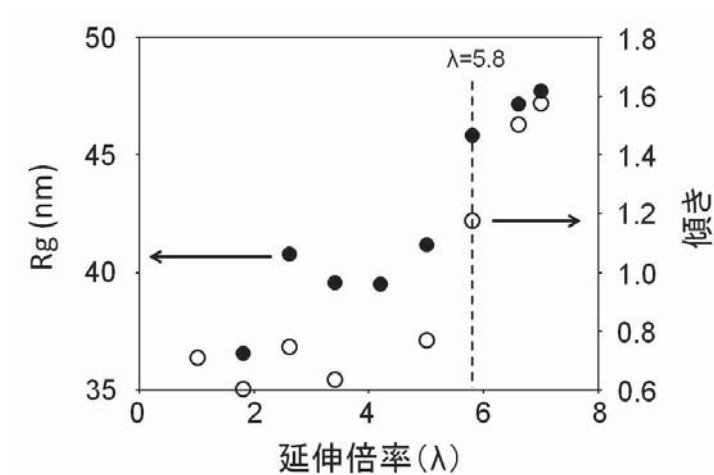


図4. シリカ充填 PDMS について、慣性半径(Rg)(●)および傾き(○)と延伸倍率との関係

今後の予定：

今回は不均一な構造としてシリカ凝集体を想定したが、ナノシリカ凝集体とゴム間で生成される空隙も考えられる。今後、シリカと PDMS を同一と見なすことができる中性子散乱により空隙の情報のみを得ることで、シリカ凝集体と空隙のどちらの因子によるものか確認し、延伸に伴う散乱関数変化を応力歪曲線とともに解析することによって、優れた機械特性の発現機構の解明を行う予定である。

参考文献：

- [1] 利用課題実験報告書 2011B7261.
- [2] T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, *Macromolecules*, **41**, 453, (2008).