

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06053

研究課題名(和文) ナノシリカ粒子を充填したシリコーンゴム複合材料の力学的特性に及ぼす中間層の影響

研究課題名(英文) Effects of interphase layer on mechanical properties of silicone rubber composite filled with nano-silica particles

研究代表者

足立 忠晴 (Adachi, Tadaharu)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20184187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：シリカ粒子充填シリコーンゴム複合材料の力学的特性に及ぼすナノ粒子表面に形成される中間層の影響を実験的に明らかにし、中間層を含むナノ粒子充填モデルにより複合材料の引張変形特性を定式化した。中間層とナノ粒子は一体となって見かけの粒子としてふるまうことを考慮すれば、弾性係数は従来の複合則で予測が可能であり、新たに定式化した比例限界ひずみは実験とよく一致することを明らかにした。さらに破壊靱性に及ぼす充填粒子を名ナノサイズにしたときの影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究においてゴム材料で重要な特性のひとつである柔軟性を有する低弾性領域におけるヤング率に対する従来の複合則の適用方法を見出し、さらにヤング率の適用限界である比例限界ひずみを定式化することに成功した。この成果からナノコンポジットを含む粒子充填ゴム複合材料の材料設計を行うことを可能にした。さらに中間層を積極的に使用することで、複合材料の問題である廃棄物処理、リサイクルのために充填材の使用を低減するとともに密度の増加をも抑え、必要な複合材料の力学的特性を得ることができると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Effect of interphase layers formed around nano-particles on mechanical properties of silicone rubber composites filled with nano- and micro-silica particles was examined experimentally and their elastic behaviors including the effect were formulated by using a model in which the particles were distributed three-dimensionally and randomly. Considering the nano-particles with the interphase layers in the composite behaved as apparent particles, the experimental result confirmed that Lewis and Nielsen's mixture law with the apparent volume fraction could obtain the Young's modulus of the composite in the linear elastic region. The proportional limit strain of the composite was then formulated theoretically. The validity of the analytical limit strain was confirmed by comparison with measured results for composites filled with nano- and micro-particles.

研究分野：材料力学

キーワード：材料設計 シリコーンゴム シリカ粒子 ナノコンポジット 弾性係数 比例限界ひずみ 破壊靱性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ゴム材料は、単体で使用されることは少なく様々な充填材による複合材料として使用されている。近年、充填材が微粒化され、ゴム材料もナノコンポジット化して、さらなる強度、破壊靱性などの特性の向上が期待されている。現在でも試行錯誤で充填材が加えられているが、特にナノ粒子充填によるゴム材料の強化のメカニズムは明らかにされておらず、新たな材料の開発および設計の指針を示すには至っておらず、急務の課題である。

室温でガラス状態にあるナノシリカ粒子/エポキシ樹脂複合材料について、研究代表者(Adachi et al, Acta Mater 56 (2008) 2101, Umboh et al, J Mater Sci 48 (2013) 5148 & 49 (2014) 7454)により、強度および破壊特性にナノ粒子充填の効果が母材の分子とナノ粒子の絡み合いで生じる粒子表面に形成される中間層(Interphase layer: Zhang et al, Acta Mater(2006) 54 1833)の挙動であることが明らかにされている。さらに、これまで提案されている種々の複合則では充填粒子の粒径依存性がないものとされているが、高分子材料の母材がゴム状態になると変形特性である粘弾性特性にさえナノサイズになると粒径依存性があることが指摘されている(Kwon, et al, Acta Mater 54 (2006) 3369)。これについて研究代表者により、シリコンゴムに充填したナノシリカ粒子表面でも化学的結合がなくとも中間層の存在が確認され、ガラス状態の粘弾性特性には粒径依存性がなく、ゴム状態の粘弾性特性にナノサイズの粒子では粒径依存性が顕著であり(図 1)、中間層と充填粒子が一体として挙動するモデル(図 2)で粘弾性特性の変化の説明が可能であることが、明らかにされている(足立 他, JSME M&M2016 講演論文集 (2016) 206)。

### 2. 研究の目的

工業上重要であるシリカ粒子充填シリコンゴム複合材料を対象として、ナノ粒子表面上に形成される中間層を考慮したモデルに基づいて、粘弾性特性を含む変形特性、強度特性、破壊特性における中間層効果を含むナノ粒子充填効果のメカニズムを明らかにするとともに、それぞれの力学的特性の中間層の影響の相違によりナノ粒子充填シリコンゴム複合材料の材料設計の方法について提案することを目的とする。

### 3. 研究の方法

ナノシリカおよびマイクロシリカを充填したシリコンエラストマー複合材料の力学的特性に及ぼす充填材の粒径依存性を明らかにするとともに、その依存性をナノ粒子表面に形成される中間層モデルによるメカニズムを考察するために、以下の3項目について研究を行う。

1. シリカ粒子の粒径と粒子表面に形成される中間層厚さとの関係の考察
2. 中間層を考慮した粒子モデルによる変形特性、強度特性、破壊特性に及ぼす粒子充填効果のメカニズムの解明
3. 各力学的特性の充填材の粒径依存性を利用した材料設計の提案

シリコンゴム(KE-106, 信越シリコン)の母材に、平均粒径 1.6  $\mu\text{m}$  のマイクロサイズの球状シリカ粒子(アドマファイン SO-C5, アドマテックス)あるいは平均粒径 300 nm のナノサイズの球状シリカ粒子(アドマファイン SO-C1, アドマテックス)を、体積充填率 0 から 0.3 の範囲で充填した複合材料を作製した。なお、いずれのシリカ粒子とも特別な表面処理は行わなかった。以下において、マイクロ粒子およびナノ粒子を充填した複合材料をマイクロ複合材料およびナノ複合材料と呼ぶこととする。またシリカ粒子を充填しないシリコンゴム単体の試料も作製した。

まず、厚さ 5 mm、幅 3 mm、長さ 35 mm の試験片を用いて、170 から 370 K の温度範囲で周波数 10 Hz により非共振強制引張振動法(Rheogel-E4000, UBM)により 1 K おきに粘弾性特性である貯蔵弾性係数、損失弾性係数および損失正接の測定を行った。それぞれの温度における貯蔵弾性係数について Lewis-Nielsen の複合則と比較した。

また JIS K6251 ダンベル状 3 号試験片を使用して 10 mm/min の引張速度で引張試験を実施した。試験片の中央部の 5 mm の区間を標点距離として縦ひずみ、横ひずみを測定し、応力 - ひずみ線図を求め、引張変形特性を測定した。

厚さ 1 mm、幅 30 mm、長さ 80 mm の中央付近の両側の縁に 4 mm のき裂を導入した試験片に対して、材料試験機(Instron 4444)を用いて速度 1 mm/min にて破断するまで引張荷重を負荷し、破壊特性を測定した。

### 4. 研究成果

#### 4.1 中間層厚さの同定

まず、それぞれの材料の貯蔵弾性係数の測定結果を図 1 に示す。マイクロ複合材料は Lewis-Nielsen の複合則によく一致していることがわかる。これに対してナノ複合材料は複合則に対して大きな値であり、これは、母材がゴム状態にあるにも係わらず、ナノシリカ粒子表面に形成されているガラス状態の中間層の存在により、ナノシリカ粒子と中間層が一体となって見かけの

粒子として挙動するためである．そこでナノ複合材料の貯蔵弾性係数が複合則に従うと仮定して，見かけの粒子の体積充填率(見かけの体積充填率)を求め，中間層厚さを同定した．同定した中間層厚さを図2に示す．中間層厚さは粒子の体積充填率に依存しており，粒子充填率により決定される粒子間距離内の母材硬化時の母材の流動性に，中間層厚さが強く影響されるものと思われる．

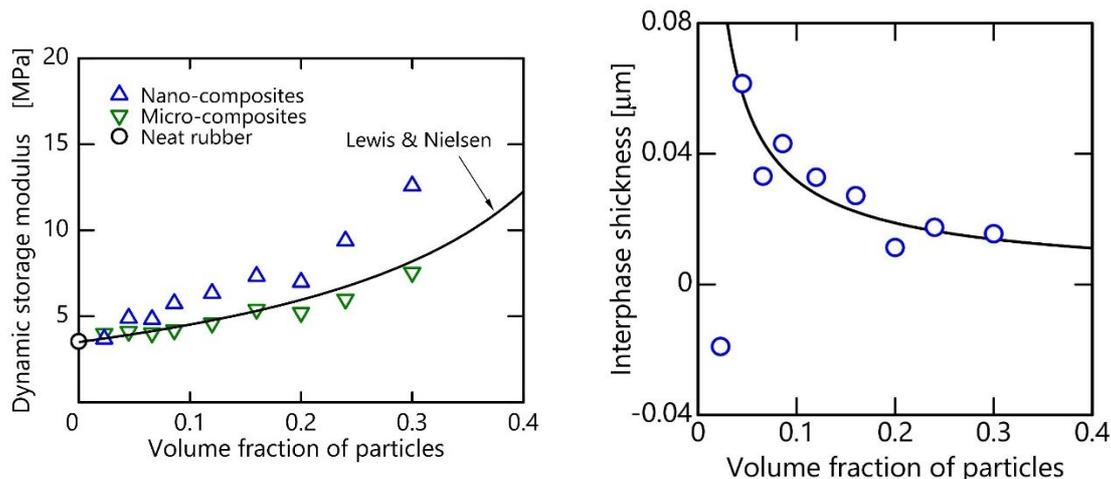


図1 貯蔵弾性係数．室温，測定周波数 10 Hz． 図2 中間層厚さ．室温．

#### 4.2 引張変形挙動

ナノおよびマイクロ複合材料の引張試験結果を図3および4に示す．ナノおよびマイクロ複合材料の応力-ひずみ線図ともにJ形を示す．ゴム材料の重要な特性である柔軟性を示す低ひずみ領域を最小二乗法により線形近似を行い，ヤング率を求め，さらに最小二乗法の決定係数が0.99となるひずみの最大値を比例限界ひずみとして同定した．

得られたヤング率を見かけ粒子の体積充填率(マイクロ複合材料では中間層が形成されないの通常で通常で整理した結果を図5に示す．見かけ粒子充填率で整理すれば，Lewis-Nielsenの複合則の結果と測定されたヤング率とはよく一致していることがわかり，粒子が中間層とともに一体で弾性挙動に影響を与えることがわかる．しかし充填率0.3付近から複合則と離れた結果となっている．約0.3の値は，3次元に分布する粒子のパーコレーションの閾値として知られていることから，粒子のパーコレーションを考慮した異なる粒子分布モデルによる複合則を適用する必要があることを示唆している．

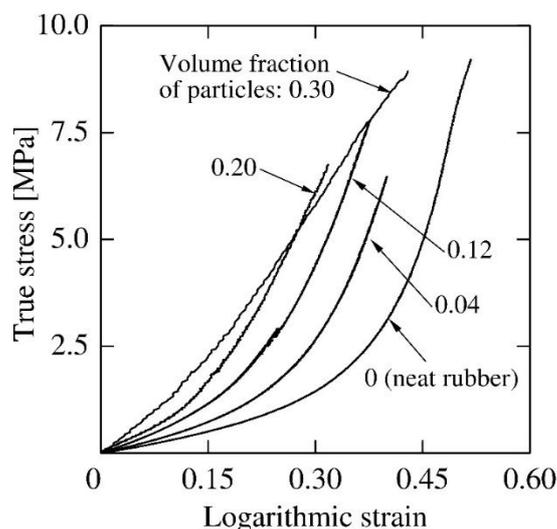


図3 真応力 - 対数ひずみ線図．マイクロ複合材料．

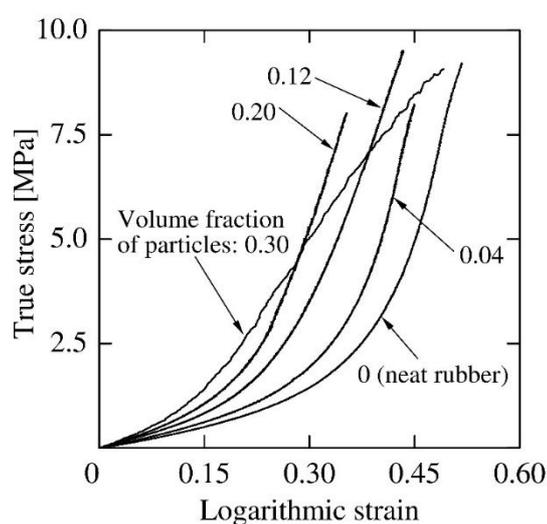


図4 真応力 - 対数ひずみ線図．マイクロ複合材料．

また同定された比例限界ひずみを見かけひずみの充填率で整理した結果を図6に示す．見かけの充填率で整理することにより，ナノおよびマイクロ複合材料の結果は区別がなくなることから，比例限界ひずみにおいても見かけの粒子が複合材料の弾性挙動に影響をしていることが確認される．また，シリコンゴムから充填率が増加するとともに比例限界ひずみが減少していることがわかる．そこで比例限界ひずみを定式化することを試みた．図7のように，直径  $D$  の

(見かけ)粒子が3次元的にランダム配置されているモデルを考える。このとき複合材料内の単位長さの直線 AB 上にある粒子数  $N$  は  $D \times D \times 1$  の領域に中心のある粒子数に等しいことから次のように求められる。

$$N = \frac{\phi' D^2}{v} \quad (1)$$

ここで  $\phi'$  は粒子の体積充填率である。さらに、複合材料が引張変形したとき、母材ゴムのみが発変すると仮定すれば、直線 AB の対数ひずみ  $\varepsilon$  は次のようになる。

$$\varepsilon = \ln[L_M \exp(\varepsilon_M) - L_M + 1] \quad (2)$$

ここで  $M$  は母材のひずみを示す。そこで、母材の対数ひずみがゴム単体の比例限界ひずみ  $\varepsilon_0$  に達したときに複合材料も比例限界ひずみとなると考えれば次のように表される。

$$\varepsilon_\phi = \ln \left[ \exp(\varepsilon_0) + \frac{3}{2} \phi' \{1 - \exp(\varepsilon_0)\} \right] \quad (3)$$

式(3)の結果を図6に実線にて示す。比例限界ひずみが0となる時、ランダム配置される最密充填率にほぼ一致しており、また体積充填率が約0.3までは実験より得られた結果とほぼ一致していることから式(3)の妥当性が確認される。しかしパーコレーションの閾値である約0.3の充填率になると実験結果と式(3)の結果は異なる。これは図7で仮定されたモデルではパーコレーションを表現できないことによるものである。

以上のことから、粒子充填ゴム複合材料の弾性挙動は、ヤング率を Lewis-Nielsen の複合則によれば、また比例限界ひずみを式(3)によれば材料設計が可能となることが明らかとなった。測定されたシリカ粒子充填シリコンゴム複合材料の線形弾性挙動を Lewis-Nielsen の複合則および式(3)から、図8のように予測することができる。

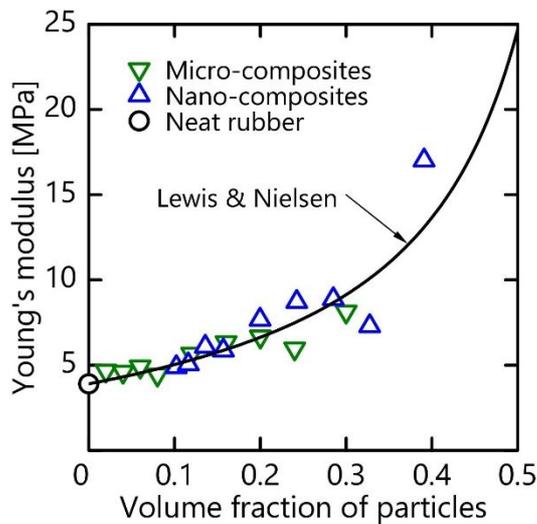


図6 ヤング率。

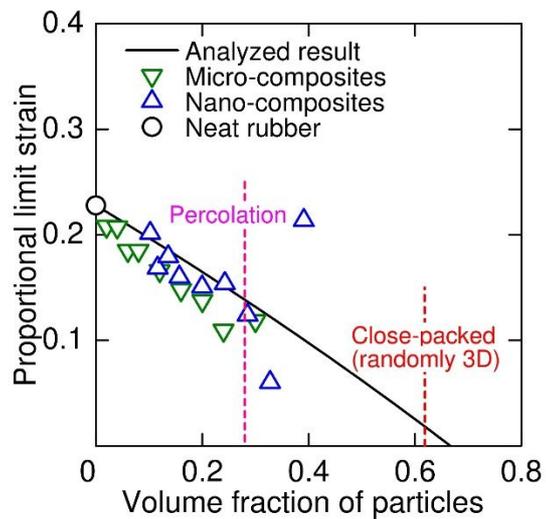


図7 比例限界ひずみ

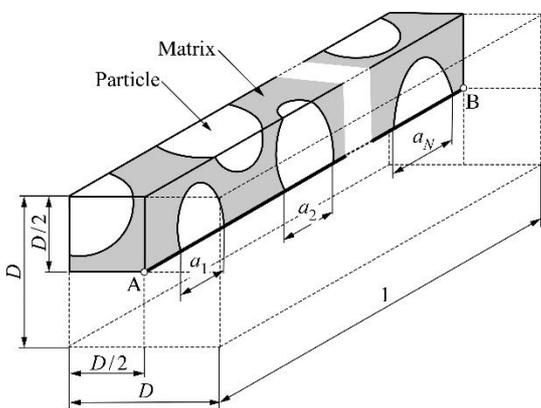


図7 ランダム分布した粒子分散モデル

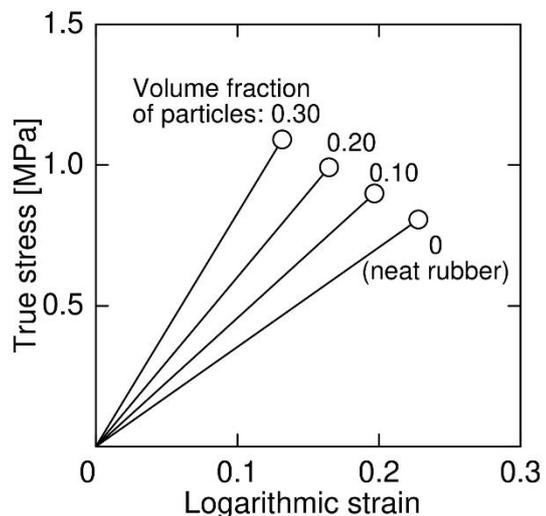


図8 複合則におよび式(3)により求められる線形弾性領域における応力 - ひずみ線図。

### 4.3 破壊挙動

次にき裂を導入した試験片の引張試験結果を示す。図9に引張荷重と試験片のつかみ部の伸びの関係を示す。シリコンゴム単体、ナノ複合材料、マイクロ複合材料とも、初期き裂が進展して試験片の破壊に至るまで、荷重 - 試験片の変位はほぼ線形関係にあり、線形破壊力学に基づいて破壊を評価できることがわかる。そこで、試験片が破断した荷重の最大値から臨界応力拡大係数を求め、それをそれぞれの試験片材料の破壊靱性とした。

求められた破壊靱性と粒子の体積充填率の関係を図10に示す。粒子を充填することにより破壊靱性が増加することがわかる。体積充填率が0.2を超えた付近から、破壊靱性の増加は緩やかになることがわかる。また、ナノ複合材料の破壊靱性はマイクロ複合材料の値よりも低い結果となることが明らかになった。粒子がランダムに分散していると仮定すると、体積充填率が0.2付近から粒子表面間距離の変化が小さくなり、粒子の表面間距離は粒子の直径に比例するためにナノ複合材料ではかなり距離が小さくなっていると予想される。以上のことから、シリカ粒子充填シリコンゴム複合材料の破壊靱性は粒子間にある母材ゴムの挙動が大きく影響するものと予想される。今後、破壊靱性に対する充填粒子の中間層を含む粒径および充填率との関係を定式化することで、さらに弾性変形だけでなく、破壊特性をも材料設計が可能となることが期待される。

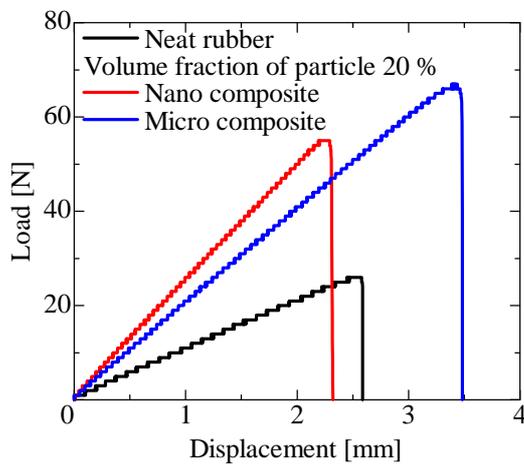


図9 破壊試験における荷重 - 変位線図。

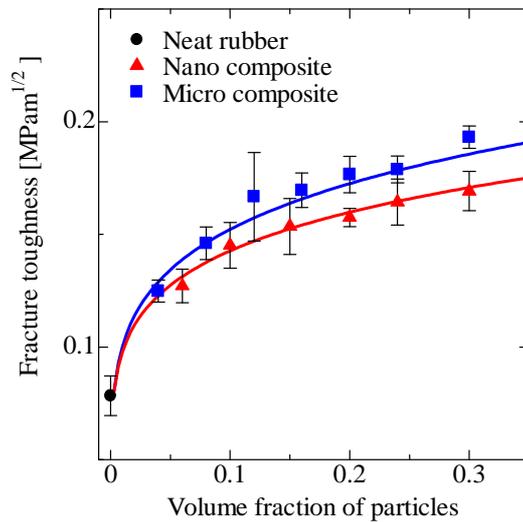


図10 破壊靱性。

### 4.4 まとめ

本研究において、工業上重要であるシリカ粒子充填シリコンゴム複合材料を対象として、中間層とナノ粒子が一体となって見かけの粒子で挙動することを考慮すれば、マイクロ粒子を充填した場合と同様に扱うことができることを明らかにした。引張変形挙動においてゴム材料として重要な柔軟性を示す低弾性領域におけるヤング率は見かけの粒子の充填率を用いれば従来の複合則で予想可能であり、低弾性領域を示す比例限界ひずみを本研究において定式化し十分に予測が可能であることを示した。これらの結果により引張変形特性について粒径および充填率により材料設計を行うことが可能である。さらに破壊特性について考察した。ナノ粒子を充填すると粒子間距離が小さくなることで破壊靱性が低下することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tadaharu ADACHI, Yuki YAMADA, Yosuke ISHII	4. 巻 135
2. 論文標題 Interphase-layer effect on deformation of silicone rubber filled with nano-silica particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/app.45880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡邊 亮賢, 野田 彩華, 足立 忠晴, 石井 陽介
2. 発表標題 シリコーンゴム複合材料の破壊に及ぼすシリカ充填効果
3. 学会等名 第50回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊賀 千尋, 足立 忠晴, 石井 陽介
2. 発表標題 エポキシ樹脂のゴム状態における粘弾性特性に及ぼすナノシリカ粒子充填効果
3. 学会等名 第48回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野田 彩華, 足立 忠晴, 石井 陽介
2. 発表標題 粒子充填ゴム複合材料の線形弾性領域の変形特性に及ぼす粒子充填の影響
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2019 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野田 彩華, 足立 忠晴, 石井 陽介
2. 発表標題 シリコーンゴム複合材料の線形弾性挙動に及ぼすナノ粒子充填の影響
3. 学会等名 第51回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究課題に関連する事項にて下記の賞を授与された。  
 足立 忠晴: ナノ粒子充填による樹脂複合材料の力学的特性制御の材料設計の応用に関する研究. 第36回永井技術賞 (永井科学技術財団).  
 また本研究課題に関する学会での発表について, 発表した学生に下記の賞が授与された。  
 渡邊 亮賢: 平成30年度 日本非破壊検査協会 新進賞 (渡邊 亮賢, 野田 彩華, 足立 忠晴, 石井 陽介: シリコーンゴム複合材料の破壊に及ぼすシリカ充填効果. 第50回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム講演論文集, (2019) pp. 93-94).

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石井 陽介  (Ishii Yosuke)  (70781706)	豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教    (13904)	