

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04159

研究課題名(和文) ナノ充填粒子表面に形成される中間層の制御による粒子充填ゴム複合材料の材料設計

研究課題名(英文) Material design of rubber composite filled with particles by controlling interphase layer formed on nanoparticle surface

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンゴムにナノあるいはマイクロシリカ粒子を充填した複合材料の剛性、強度および靱性の力学的特性に及ぼす母材架橋密度およびナノ粒子表面に形成される中間層の影響を実験的、理論的に明らかにした。ゴム複合材料の剛性、強度および靱性は粒子充填率に依存し、中間層により見かけ上、ナノ粒子充填率が増加する効果があることを明らかにした。ただし特定の母材架橋密度によってはマイクロ粒子充填の場合よりもさらに破壊靱性が増加することがわかった。したがって、充填粒子の粒径および母材架橋密度によりゴム複合材料の剛性、強度および靱性を制御することが可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子を充填することで粒子表面に形成される中間層により見かけ上、粒子充填率が増加し、低充填率でも高い剛性、靱性を得ることが可能であることを示した。その中でも母材ゴムの特定の架橋密度では粒径の大きい粒子を充填した場合よりもさらに高い破壊靱性を得ることができると示した。以上のことから、粒子充填ゴム複合材料について、充填粒子の粒径・体積充填率および母材の架橋密度を変えることにより剛性、強度、靱性の力学的特性を材料設計することが可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The mechanical properties of silicone rubber composites filled with the silica particles were experimentally and theoretically investigated to clarify the effects of the crosslinking density of the matrix rubber and the interphase layers formed around the nanoparticles. The stiffness, strength, and toughness of the rubber composites were found to depend on the particle volume fraction, which apparently increased by the interphase layers. The fracture toughness of the nanoparticle-filled composites was clarified to be higher than that of the micro-particle-filled composites for some crosslinking densities. Therefore, the mechanical properties: the stiffness, strength, and toughness of rubber composites could be controlled by the particle size, particle volume fraction, and crosslinking density of the matrix rubber.

研究分野：材料力学, 材料工学

キーワード：複合材料 シリコンゴム シリカ粒子 中間層 力学的特性 ナノ粒子 架橋密度

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シリコーンゴムは耐熱性、絶縁性などの優れた特性を有し、医療機器、電気・電子機器等に広く使用されている工業上、重要な材料であり、充填材を添加したシリコーンゴム複合材料として使用され、充填材による力学的特性への効果は重要な課題である。ナノサイズの充填材を加えると母材がゴム状態にあるにもかかわらず、ガラス状態にある母材が粒子表面に中間層として存在していることを申請者は明らかにしている(Adachi et al, *J Appl Polym Sci* 135 (2018) 45880)。さらに、ゴム状態の母材に粒子と中間層が一体となって見かけ上の粒子として挙動することを明らかにした。本研究では中間層の効果を積極的に使用することで、充填粒子を低含有率で混合して複合材料の高強度、高剛性かつ軽量化を行うことができるのではないかと着想を得た。そこでエポキシ樹脂複合材料に関する研究において実施した母材の架橋密度を非化学両論比で硬化して母材の架橋密度を変える方法(例えば Umbroh MK et al, *J Mater Sci* 48 (2013) 5148 & 49 (2014) 7454)を使用して、中間層と母材ゴムとの干渉効果を利用することで、より広範囲のシリコーンゴム複合材料の力学的特性を設計することが可能であるという考えに至った。

### 2. 研究の目的

ゴム母材の架橋密度およびシリカ充填粒子の粒径および充填率を変化させることにより、ナノ粒子表面に形成される中間層および中間層と母材ゴムの干渉効果を利用してシリカ粒子充填シリコーンゴム複合材料の材料設計方法を提案する。

### 3. 研究の方法

シリコーンゴム(KE-106, 信越シリコーン)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  $300\ \text{nm}$  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。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。母材ゴムの架橋密度を変えるために主剤と硬化剤の混合比率を 10:1, 11:1, 13:1 および 14:1 として変えた変化させて硬化させたシリコーンゴムおよびゴム複合材料を作製した。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。

まず、厚さ  $2.5\ \text{mm}$ 、幅  $5\ \text{mm}$ 、長さ  $35\ \text{mm}$  の試験片を用いて、 $173$  から  $370\ \text{K}$  の温度範囲で周波数  $10\ \text{Hz}$  により非共振強制引張振動法(Rheogel-E4000, UBM)により  $1\ \text{K}$  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。 $293$  から  $303\ \text{K}$  の温度範囲における貯蔵弾性係数の温度変化から母材シリコーンゴムの架橋密度を同定した。同定の結果、主剤と硬化剤の混合比率を 10:1, 11:1, 13:1 および 14:1 としたときのゴムの架橋密度がそれぞれ  $302$ ,  $259$ ,  $183$  および  $163\ \text{mol/m}^3$  となった。さらに、室温における貯蔵弾性係数について Lewis-Nielsen の複合則と比較し、マイクロ複合材料の結果がほぼ複合則に一致し、ナノ複合材料の結果は複合則より大きい結果となった。ナノ複合材料の貯蔵弾性係数から複合則を利用して見かけの粒子体積充填率を求め、ナノ粒子の表面に形成される中間層の厚さを決定した。

JIS K6251 ダンベル状 3 号試験片を使用して  $10\ \text{mm/min}$  の引張速度で引張試験を実施した。試験片の中央部の  $5\ \text{mm}$  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-ひずみ線図を求めた。応力-ひずみ線図が J 型を示したことから、初期の低勾配領域で線形関係を示し、その勾配を材料の剛性としてヤング率、さらに強度として破断ひずみを、それぞれの材料の力学的特性として取得した。また低勾配領域において線形性が確認できる(ヤング率が使用できる範囲)のひずみを比例限度ひずみとして求めた。

厚さ  $1\ \text{mm}$ 、幅  $30\ \text{mm}$ 、長さ  $80\ \text{mm}$  の中央付近の両側の縁に  $4\ \text{mm}$  のき裂を導入した試験片に対して、速度  $1\ \text{mm/min}$  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。き裂が進展し破断するまでの荷重-伸び線図はほぼ線形であり、き裂開口変位は線形弾性破壊力学で得られる結果と一致したことから、破壊靱性として臨界応力拡大係数をそれぞれの材料について求めた。

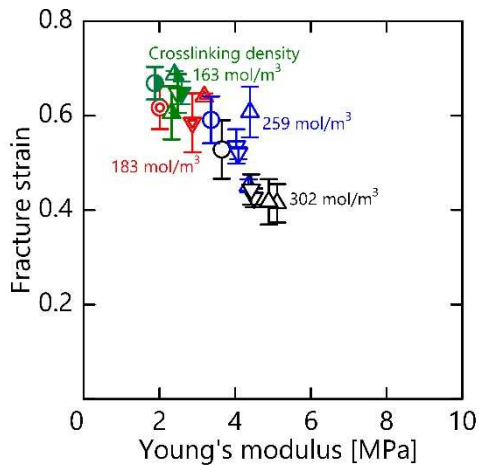
得られたヤング率、破断ひずみおよび破壊靱性を比較することにより、シリコーンゴムおよびその複合材料の学的特性母材の架橋密度、粒子の粒径・体積充填率の影響について明らかにし、材料設計の可能性について考察した。

### 4. 研究成果

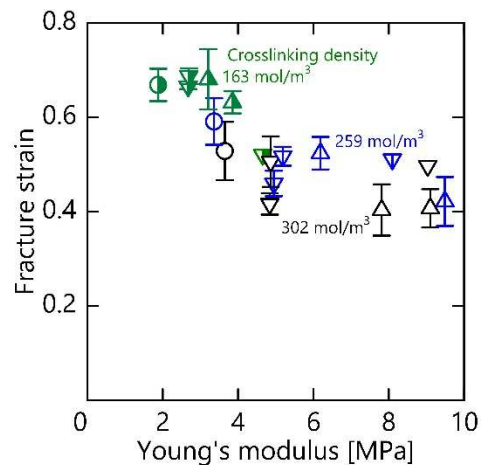
ナノシリカ粒子表面に中間層が形成されることによりナノ粒子と中間層が一体となった見かけの粒子として挙動し、力学的特性に影響を及ぼすことを明らかにした。見かけ粒子の体積充填率によりヤング率、比例限界ひずみおよび破断ひずみの粒子充填の効果を表すことができることを明らかにした。しかし、破壊靱性については母材の架橋密度により粒子充填の影響が異なる

ことが判明し、中間層表面と母材のゴムの干渉効果があることがわかった。したがって、粒径および体積充填率により引張変形特性について制御が可能であり、破壊靱性については母材の分子構造によっても制御することができることがわかった。

それぞれのシリコンゴムおよび複合材料の力学的特性：ヤング率、破断ひずみおよび破壊靱性を、図 1 および 2 に破断ひずみとヤング率の関係および破壊靱性と破断ひずみの関係として示す。なお、それぞれの図のプロット点の凡例を図 3 に示す。同じプロット点でも異なる粒子体積充填率の結果を示しており、一般に充填率が増加するとともに、ヤング率が増加し、破断ひずみが小さくなる。また破壊靱性は粒子充填率とともに大きくなるけれども、母材ゴムの架橋密度によっては特定の体積充填率がかなり大きくなることがわかった。図 1 および 2 の結果より、粒径および粒子充填率を変えることだけでは限定された範囲内の力学的特性の制御しか行うことができなかったが、母材の架橋密度を変えることで広範囲の力学的特性の制御が可能となることが明らかとなり、材料設計の自由度を拡張することができることが判明した。

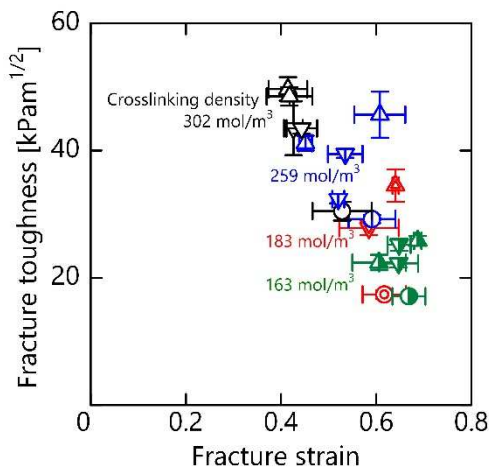


(a) 粒子体積充填率: 0.08, 0.10.

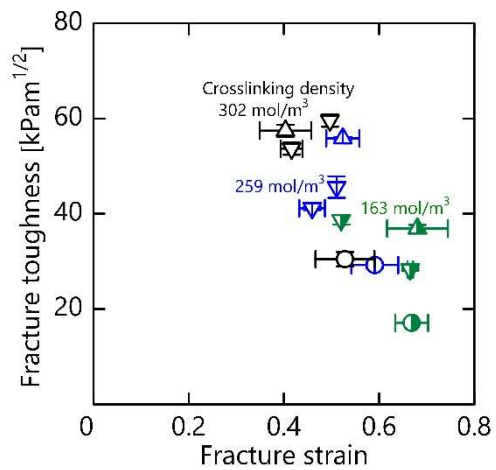


(b) 粒子体積充填率: 0.15, 0.18, 0.20.

図 1. 破断ひずみとヤング率の関係.



(a) 粒子体積充填率: 0.08, 0.10.



(b) 粒子体積充填率: 0.15, 0.18, 0.20.

図 2. 破壊靱性と破断ひずみの関係.

	Crosslinking density			
	302 mol/m <sup>3</sup>	259 mol/m <sup>3</sup>	183 mol/m <sup>3</sup>	163 mol/m <sup>3</sup>
Neat rubber	○	⊖	⊙	◐
Nanocomposite	△	▽	◁	▷
Microcomposite	◊	◊	◊	◊

図 3. 図 1 および 2 の凡例.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4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 1件）

1. 著者名 足立 忠晴, 野田 彩華, 石井 陽介	4. 巻 21
2. 論文標題 シリカ粒子充填シリコーンゴムの線形弾性変形に及ぼす母材の架橋密度の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本実験力学学会講演論文集	6. 最初と最後の頁 49-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Tadaharu ADACHI, Ayaka NODA, Yosuke ISHII	4. 巻 7
2. 論文標題 Linear elastic properties of silicone rubbers filled with nano- and micro-silica particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 20-00358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/mej.20-00358	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 足立 忠晴	4. 巻 22
2. 論文標題 ナノ充填粒子表面に形成される中間層が及ぼす複合材料の力学的特性への影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本実験力学学会講演論文集	6. 最初と最後の頁 113-114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 小林 花織, 石川 健介, 村木 涼太, 足立 忠晴	4. 巻 53
2. 論文標題 シリカ粒子充填シリコーンゴムの力学的特性に及ぼす母材の架橋密度の影響	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 第53回 応力・ひずみ測定と強度評価 シンポジウム講演集	6. 最初と最後の頁 59-60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 足立 忠晴, 野田 彩華, 石井 陽介
2. 発表標題 シリカ粒子充填シリコーンゴムの線形弾性変形に及ぼす母材の架橋密度の影響
3. 学会等名 日本実験力学会年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tadaharu ADACHI
2. 発表標題 Mechanical properties of nano-composites in glassy and rubbery states
3. 学会等名 The 12 th International Conference on Mechanics of Time-Dependent Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 足立 忠晴
2. 発表標題 ナノ充填粒子表面に形成される中間層が及ぼす複合材料の力学的特性への影響
3. 学会等名 日本実験力学会年次講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 花織, 石川 健介, 村木 涼太, 足立 忠晴
2. 発表標題 シリカ粒子充填シリコーンゴムの力学的特性に及ぼす母材の架橋密度の影響
3. 学会等名 第53回 応力・ひずみ測定と強度評価 シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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)	京都大学・工学研究科・助教    (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------