

シリコーンゴムの撥水性に及ぼす低分子量物質の影響

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 電気電子工学専攻

山 中 悠 司

シリコーンゴムの撥水性に及ぼす低分子量物質の影響

平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

山中 悠司



目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.1.1 がいしの歴史	1
1.1.2 ポリマーがいしの構造	2
1.1.3 ポリマーがいしの撥水性	3
1.2 本研究の目的	6
1.3 撥水性の評価法	7
1.4 表面自由エネルギー	8
<参考文献>	10

第2章 低分子量物質の抽出

2.1 はじめに	11
2.2 試料及び実験方法	11
2.3 実験結果及び考察	12
2.4 まとめ	15
<参考文献>	16

第3章 シリコーンゴムの撥水性に及ぼす加熱処理の影響

3.1 はじめに	17
3.2 加熱処理による重量変化	17
3.2.1 試料及び実験方法	17
3.2.2 実験結果及び考察	17
3.3 走査型電子顕微鏡によるシリコーンゴムの表面状態の分析	19
3.3.1 試料及び実験方法	19
3.3.2 実験結果及び考察	19
3.4 加熱処理による撥水性への影響	21
3.4.1 試料及び実験方法	21
3.4.2 実験結果及び考察	22
3.5 まとめ	25
<参考文献>	26

第4章 赤外分光法によるシリコンゴム及び低分子量物質の分析	
4.1 はじめに	27
4.2 赤外分光法の基本原理	27
4.3 試料及び実験方法	27
4.3.1 測定試料	27
4.3.2 ATR 法による測定	28
4.3.3 KBr 法による測定	28
4.4 実験結果及び考察	29
4.5 まとめ	34
<参考文献>	35
 第5章 GPC による低分子量物質の分析	
5.1 はじめに	36
5.2 GPC の基本原理	36
5.3 試料及び実験方法	36
5.3.1 測定試料	36
5.3.2 実験装置及び実験方法	37
5.4 実験結果及び考察	37
5.5 まとめ	40
<参考文献>	41
 第6章 低分子量物質の有無による撥水性への影響	
6.1 はじめに	42
6.2 低分子量物質の塗布による撥水性への影響	42
6.2.1 試料及び実験方法	42
6.2.2 実験結果及び考察	42
6.3 低分子量物質の有無による撥水性への影響	44
6.3.1 試料及び実験方法	44
6.3.2 実験結果及び考察	44
6.4 まとめ	47
 第7章 総括	48
 <発表論文>	
謝辞	

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 がいしの歴史

架空送電線に用いられている「がいし」は、電気の流れる電線を絶縁しながら、鉄塔などに強固に支持するための機能を持っている。日本では、古くから磁器を用いたがいしが広く使われてきた。これは、原材料に恵まれたことや、高品質に加工する技術が蓄積されてきたことによる。一方、諸外国では、高品質の磁器がいしの供給が思うにまかせず、ガラスを用いたがいしなども多く用いられてきた。しかし、破損（人為的なものも含めて）が生じることから、次世代のがいしの開発に意欲的に取り組んできた経緯がある。その結果、ゴムを沿面絶縁のための外被材料とし、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）を荷重分担の芯材とした複合がいしが開発・実用化された。このがいしは、無機物の磁器に対し、有機物のゴムを用いることから「ポリマーがいし」ともいわれている。

ポリマーがいしは、二十世紀の始めから研究・開発が行われてきた。有機材料を野外で使用する場合、紫外線やオゾン、汚損や湿潤などによる沿面放電によって、分子間の結合が分解して劣化が生じるため、当初は屋内での使用に限定されてきた。特に、高電圧下では、コロナや汚損湿潤の部分的な放電によって、外被ゴム表面のトラッキングやエロージョンが発生した。1950年代に入って、屋外で使用するためのポリマーがいしの検討が進められている。はじめに開発されたエポキシ製がいしは形が大きく、電気的特性が不十分であった。1960年代後半から1970年代にかけて、外被ゴムとしてEPR（エチレンプロピレンゴム）などが開発され、FRPを荷重分担の芯材をして用いる現在の構造が考案された（図1-1）。1970年代には、耐候性に優れたEPDM（エチレンプロピレンジエンゴム）や、汚損環境下で優れた電気的特性を有するSIR（シリコンゴム）の適用が始まり、現在のポリマーがいしのスタイルが確立された。1990年代に入り、北米のほかに世界各国で、配電線や送電線（230kV級以下を中心）などに適用が拡大されてきたが、ブリトルフラクチャ（脆性破壊）などのさまざまな不具合を経験し、現在も改善の努力が行われている⁽¹⁾。また、日本ではポリマーがいしに関するフィールド経験の蓄積、自然環境に対する諸特性の確認評価を行うことを目的として、2003年6月より66kV送電線の一路線でポリマーがいしの実証試験が行われ始めた⁽²⁾。またカナダでは30年以上前から735kVの高圧送電線においてポリマーがいしの運用試験が行われており、それを受けてアメリカでは2006年から150kmの765kV送電線で運用が開始されている⁽³⁾。

1.1.2 ポリマーがいしの構造

ポリマーがいしは、図 1-1 に示すように荷重を分担する FRP コアと、この FRP コアを保護する役割と電氣的絶縁を確保する役割を備えた外被ゴム、および FRP が分担する荷重を鉄塔や電線に伝達するための末端金具から構成されている。また付属品として、アークホーンやコロナリングなどが使用される場合もある。様々な材料の研究や実線路への試験適用の結果、外被ゴムには耐候性に優れたシリコンゴムや EPDM が現在の主流となっている。またこれらの外被ゴムは撥水性が回復するという特徴も持っている。FRP コアはガラス繊維に熱硬化性樹脂を含浸させ、ダイスで一方向に引き抜いて形成される。FRP コアの強度も外被ゴムの電氣的特性と同様、長期的には低下が懸念されており、また強度のバラつきは末端金具（金属材料）と比較して 3～5 倍程度ある。そのほかに FRP コアに水分が浸入すると、ブリトルフラクチャと呼ばれる応力腐食破断が発生することがある。

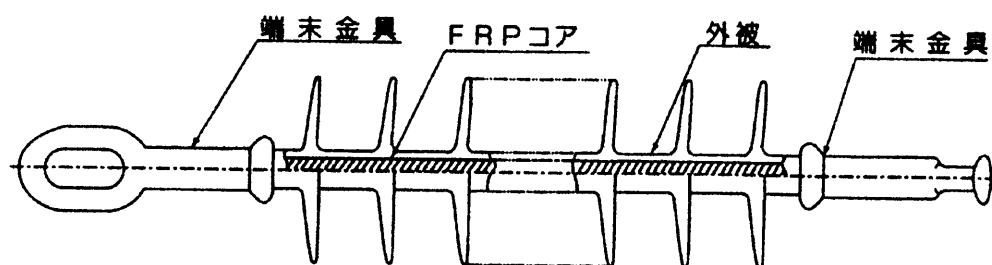


図 1-1 ポリマーがいしの構造

1.1.3 ポリマーがいしの撥水性

図 1-2⁽⁴⁾に示すようにポリマーがいしは優れた絶縁特性、対汚損特性を有する。これらに寄与しているのが撥水性である。撥水性とは表面に付着した水が、連続した水膜を形成せず不連続な水滴を形成する状態のことである。がいしの外被表面の撥水性が低い状態で雨などに曝されると水膜が形成されて漏れ電流が増大し、絶縁性能が低下する。外被表面の撥水性が高いと水膜ではなく、不連続な水滴の状態になり、外被表面の漏れ電流の増加を防ぐことが知られている。そのため外被材料には様々な材料が適用されてきたが、その中でもシリコンゴムは優れた耐熱性、耐候性に加え、撥水性の回復⁽⁵⁾⁽⁶⁾というユニークな特徴からポリマーがいし外被材の主流を成している。このポリマーがいしは従来のがいしに比べ、軽量で扱いやすく、取り付けも容易で、バンダリズム（がいしをクレー射撃のまとなにぞらえ破損させる行為）の対策としても有効である。ゴムの場合、外被表面が水などに浸漬した場合には図 1-3 に示すように表面付近のメチル基が反転し、それに伴い親水性を示すシロキサン結合 $[-Si-O-]$ の部分が表面に出るために撥水性が喪失するが、水から取り出してしばらく放置すると再びメチル基が反転し、撥水性が回復するという報告もある⁽⁷⁾。またこのような現象の他、図 1-4 に示すように汚損物の付着や、ドライバンドアークなどによって外被表面の撥水性が低下した場合、バルク内の低分子量物質（Low Molecular Weight Fluid）が表面にしみ出てくるため一時的に失われた撥水性が回復する⁽⁸⁾という特徴もあり耐汚損特性に優れている。これらの特徴より外被表面に水膜が形成され難く、フラッシュオーバを抑制できる。一方、このような有機材外被は有機物であるがために、アーク、コロナ放電、紫外線、風雨などにより劣化する。外被の劣化解析法手段としては、これまでさまざまな方法が検討され報告されてきている⁽⁹⁾。しかしながら、シリコンゴムを外被に用いた現世代のポリマーがいしの適用が始まってから 20 年程度であり、フィールドでの撥水性喪失の可能性、寿命などについて様々な調査・研究が実使用と並行して進められているのが現状であり、研究を更に進める必要がある⁽⁷⁾。

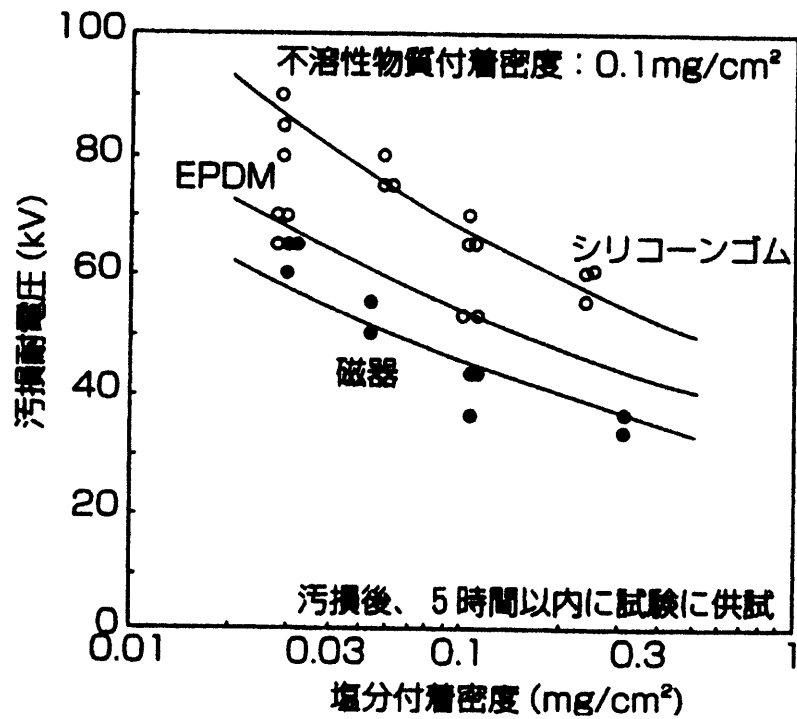


図 1-2 がいしの汚損耐電圧特性⁽⁴⁾

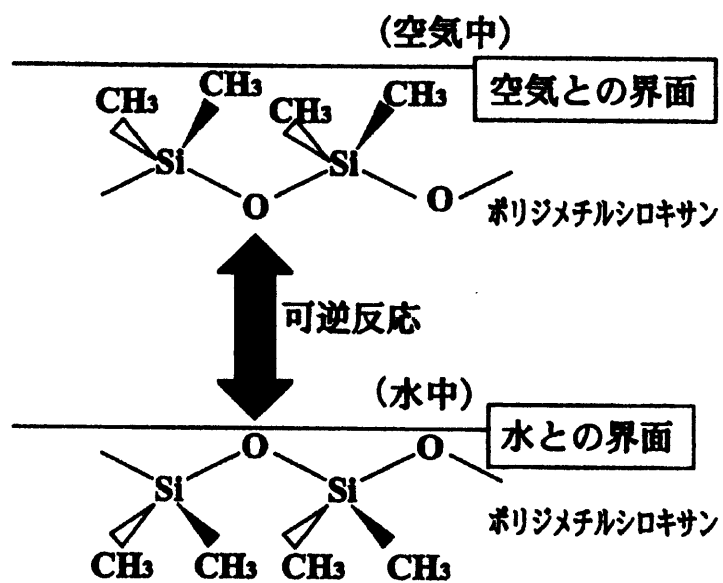


図 1-3 空気中と水中でのシリコンゴム表面の模式図⁽⁷⁾

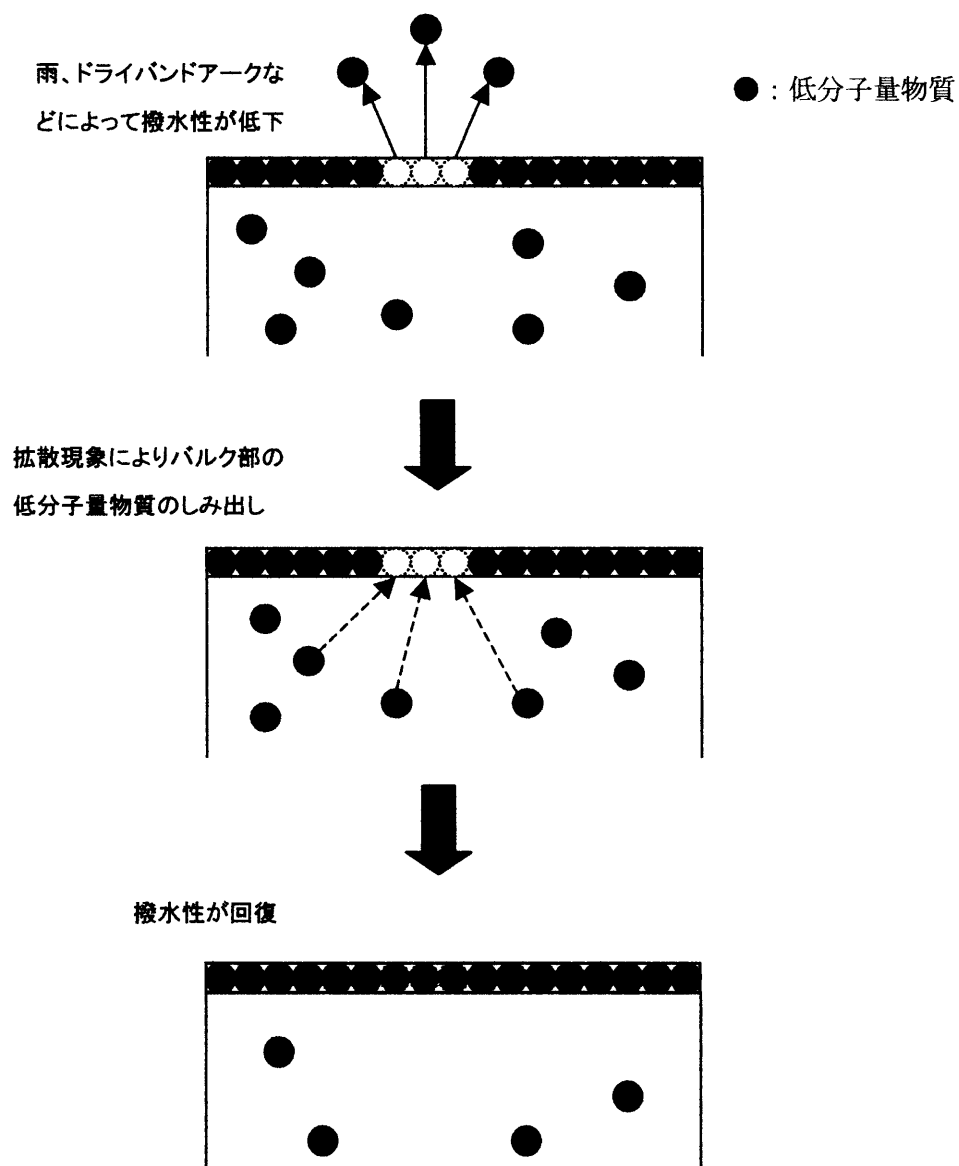


図 1-4 低分子量物質のしみ出しによる撥水性の回復メカニズム

1.2 本研究の目的

外被材にシリコーンゴム (SIR) やエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) を用いたポリマーがいしは今や北米を中心に世界的に使用されている。ポリマーがいしは従来の磁器がいしに比べて軽量で、耐対汚損特性に優れており、さらにこれらの高分子材料は、材料表面の撥水性が汚損物の付着や雨などの影響を受けて一時的に低下しても、いずれ時間の経過とともに回復するという特徴を持つことが知られている。一般的にこの回復メカニズムは 1.1.3 で述べたように低分子量物質のしみ出しによるものと、メチル基の反転によるものの 2 種類であると考えられている。

前述の利点がある半面、汚損や湿潤の影響でドライバンドアークが起こり、エロージョンやトラッキングが発生する、紫外線やオゾンの影響で表面が劣化するなどの有機材料特有の欠点があり、研究を進める必要がある。しかしながら、シリコーンゴムを外被材料に用いたポリマーがいしの屋外での撥水性喪失の可能性、寿命などについての様々な調査・研究は進められて間もない状況であり、まだ明らかにされてない部分が多数存在している。特に低分子量物質のしみ出しによる撥水性の回復メカニズムの上で重要な要素である低分子量物質の振る舞いやそれが撥水性に及ぼす影響などはほとんど明らかになっていないのが現状である。また撥水性に関する研究は材料の表面の形状と材料の物性の影響を合わせて考えられているものが大部分を占め、撥水性に与える影響を個別に評価した研究はほとんどない。

本研究では材料の物性的な側面からこの低分子量物質の振る舞いとそれが撥水性に与える影響を明らかにするために、ポリマーがいしの代表的な外被材であるシリコーンゴムを用いて、シリコーンゴムに含まれる低分子量物質の総量、加熱処理による撥水性への影響及び母材樹脂の表面状態への影響、赤外分光法による赤外 (IR) 吸収スペクトルの解析による抽出した低分子量物質の構造の評価、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC) による抽出した低分子量物質の分子量の分布、またそれらの低分子量物質を様々な高分子材料に塗布した場合、またシリコーンゴムから低分子量物質を除去したりした場合の低分子量物質と撥水性の関係を調査することにした。

1.3 撥水性の評価法

撥水性を評価する方法としてスプレー法や接触角法、ウィルヘイミー法、画像解析法などが良く知られているが、特にスプレー法や接触角法は容易に測定できることから広く使われている。スプレー法とは、図 1-5 に一例を示したように試料表面に雨霧をスプレーして試料の撥水状況を上から見て、水滴の輪郭の形状や分布形状によって撥水性クラス (Hydrophobicity Classification) を数段階に分けて評価する方法である。接触角法は試料表面に液滴を垂らし、断面から見て試料表面と液滴のつくる角度を接触角とし撥水性を評価するものである(図 1-6)。本研究では測定の容易さや測定試料の大きさ等を考慮し、後者の接触角法を用いて撥水性を評価することにした。接触角を測定する方法は、直接液滴の投影を得て θ を測定する方法と液滴が真球の一部とみなせるとき、つまり重量等による液滴の形状への影響を無視することができるとき、図 1-6 に示すような液滴の高さ a と半径 b から次の式 (1-1) を用いて θ を求める 2 種類の方法がある^⑨。以前の研究で直接 θ を測定する方法は高さと半径から θ を求める方法に比べてバラつきが大きかったので、本研究では液滴の高さと幅から接触角を求めることにした。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \frac{2a}{b} \quad (1-1)$$

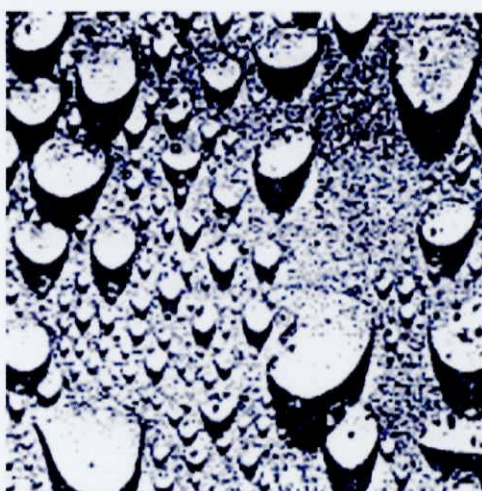


図 1-5 スプレー法による撥水性の評価 (撥水性クラス : HC 2)

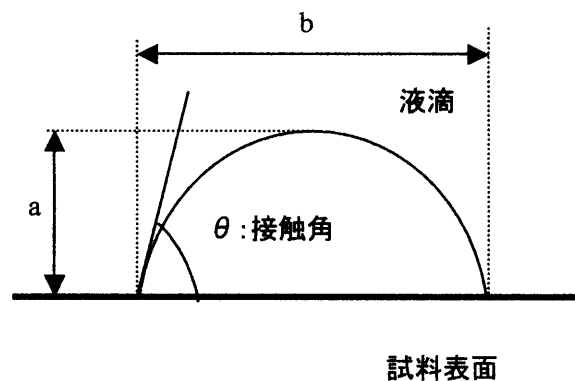


図 1-5 接触角法による撥水性の評価

1.4 表面自由エネルギー

物質内部にある原子分子は、周りから分子間力による引き合いで安定に存在するが、表面の原子分子は、内部の原子分子から引かれるだけで不安定な状態にあり、他の分子に相互作用を及ぼす余分なエネルギーをもっている。これを表面自由エネルギー、または表面張力という。

図 1-6 には固体表面に表面自由エネルギー γ_L をもつ液体が接触角 θ で平衡状態になっている場合を示す。この系には以下に示す Young の式が成立する。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1-2)$$

ここで、 γ_S は固体の表面自由エネルギー、 γ_L は液体の表面自由エネルギー、 γ_{SL} は固体と液体の界面の表面自由エネルギーである。また液体、固体間わず表面自由エネルギー γ は分散成分 γ_D と極性成分 γ_H を持ち、 γ はそれらの和として次の式のように表現される⁽¹⁰⁾。

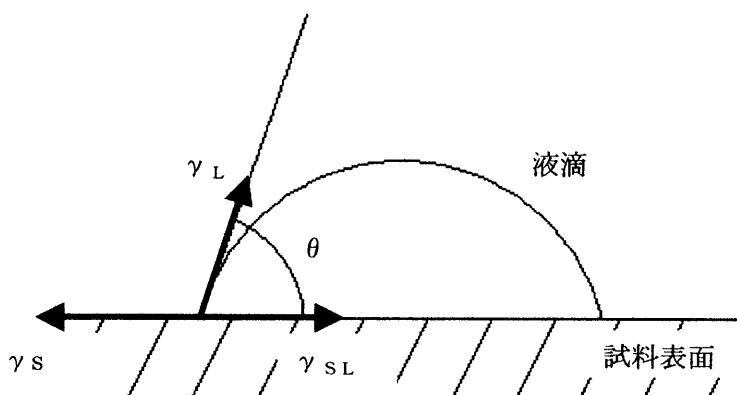
$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SH} \quad (1-3)$$

$$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LH} \quad (1-4)$$

ここで、 γ_{SD} と γ_{LD} はそれぞれ固体と液体の分散成分の表面自由エネルギーである。 γ_{SH} と γ_{LH} はそれぞれ固体と液体の極性成分の表面自由エネルギーである。 γ_D とはファンデルワールス力の影響による成分で固体の分散成分 γ_{SD} と液体の分散成分 γ_{LD} は互いに作用しあう。 γ_H とは水素結合に起因した成分で、同じく固体の極性成分 γ_{SH} と液体の極性成分 γ_{LH} は作用しあう。また、固体－液体の界面の計算式は次の式で与えられる。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_{SD} \cdot \gamma_{LD}}{\gamma_{SD} + \gamma_{LD}} - \frac{4\gamma_{SH} \cdot \gamma_{LH}}{\gamma_{SH} + \gamma_{LH}} \quad (1-5)$$

すでに γ_{LD} と γ_{LH} がわかっている二種類の液体を用いて接触角を測定し、それらを式(1-2)、式(1-5)に代入し、連立方程式を解くことにより固体の表面自由エネルギー γ_S を求めることができる⁽¹⁰⁾。



- γ_S : 固体の表面自由エネルギー
- γ_L : 液体の表面自由エネルギー
- γ_{SL} : 固－液の界面の表面自由エネルギー
- θ : 接触角

図 1-6 試料表面上の液滴のモデル図 (断面)

<参考文献>

- 1) 菊池、金辻：「送電線に用いる有機がいしの現状と課題」, OHM, pp.78-83 (2001)
- 2) 菅野、他：「ポリマーがいしの 66kV 送電線路での実証試験開始について」, 電気学会全国大会論文誌 (2004)
- 3) 「Composite Insulators Today: Technology Development & Future Requirements」, INMR, Vol. 14, No.1, pp. 56-65 (2006)
- 4) 電気学会 放電ハンドブック 下巻, pp.296-308 (1998)
- 5) R.Hackam: 「Outdoor HV Composite Polymeric Insulators」, IEEE, Vol.6, No.5, pp. 557-585(1999)
- 6) J.Kim, *et al*: 「Hydrophobicity Loss and Recovery of Silicone HV Insulation」, IEEE, Vol.6, No.5, pp.695-702(1999)
- 7) 梅田、他：「ポリマーがいし用シリコーンの表面撥水性についての基礎研究」, NGK レビュー, 第 59 号, pp.9-16 (2002)
- 8) H.Hillborg and U.W.Gedde: 「Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber」, IEEE, Vol.6, No.5, pp.703-717(1999)
- 9) 越野、他：「ポリマーがいし外被の劣化診断手法（第一報）試料の前処理法と角種分析技術」, 電学論 A, 120 巻, 5 号, pp.657-664 (2005)
- 10) 加藤：「高分子の表面・界面」 高分子学会, pp17-27(1995)

第2章 低分子量物質の抽出

2.1 はじめに

ポリマーがいしの優れた撥水性やその回復現象は、ポリマーがいしの外被材料中に含まれる低分子量物質の振る舞いと深く関係している。したがって、低分子量物質の有無が撥水性にどのように影響を及ぼすか、またはバルク中にどれだけ低分子量物質が含まれているかを調べることは非常に重要となってくる。ここでは、外被材料のバルク中にどれだけ低分子量物質が含まれているかを調べるために、シリコーンゴムを有機溶媒に浸漬し低分子量物質を抽出した。

2.2 試料及び実験方法

実験には、SIR(A)、SIR(B)の2種類のシリコーンゴムを用いた。SIR(A)、SIR(B)は電気学会、ポリマーがいし材料表面の放電特性評価と劣化現象調査委員会で作製した共同実験用試料の一部である。SIR(A)には補強シリカが、SIR(B)には補強シリカと50wt%の水酸化アルミニウム(ATH)がそれぞれ充填されている。SIR(B)は実用的な配合で、SIR(A)はそれからATHを抜いたものである。寸法は共に縦116mm、横200mm、厚さ2.3mmの板状でそれをおよそ1cm角に切り出したものを試料として用いた。これ以降の章ではこの寸法のシリコーンゴムを試料として用いた。表2-1にそれらの特性を示す。

表 2-1 試料(シリコーンゴム)の特性

試料名	補強シリカ (表面未処理)	ATH (表面未処理)	色	比重 (g/cm ³)	硬度 (JIS A)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
SIR(A)	含有	無	半透明色	1.15	48	9.2	650
SIR(B)	含有	含有(50wt%)	白色	1.53	75	4.1	330

試料は表面の汚れを取り除くために、薄い酢酸で15分間超音波洗浄し、その後蒸留水で15分間の超音波洗浄を2回行った。低分子量物質を抽出するために有機溶媒であるヘキサン(Hexane: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)に浸漬し、その後空气中、室温で乾燥した。浸漬前後での重量差から試料中に含まれる低分子量物質の総量を求めた。重量の測定は0.1mgの分解能をもつ精密天秤を用いた。

2.3 実験結果及び考察

まず始めに、シリコーンゴムの試料中からすべての低分子量物質を抽出するのに必要な時間を確かめるために、有機溶媒であるヘキサンに浸漬し、重量の変化を測定した。また、重量を測定するためにヘキサンから試料を約 30 秒取り出し、測定後すぐに戻し、再び浸漬させた。浸漬は室温下で行い、浸漬 1000 時間までそれぞれ測定を行った。図 2-1 にヘキサンの浸漬時間に対する試料の重量の増加率を示す。

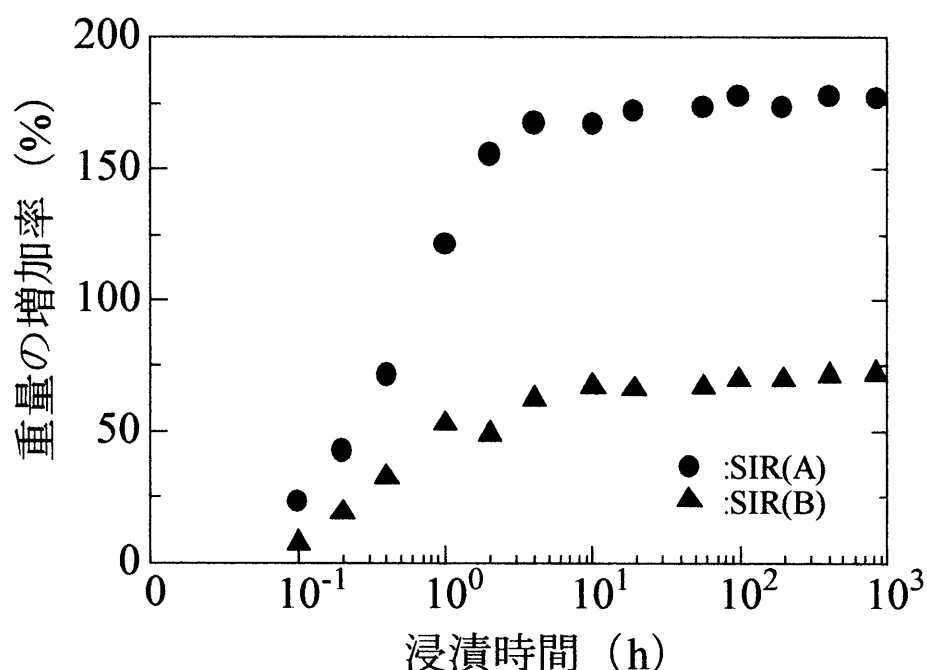


図 2-1 ヘキサンへの浸漬時間に対する重量増加率

浸漬に対する重量は、浸漬約 4 時間まで急速に増加しているが、それ以降は重量がほぼ一定の値となっている。これは浸漬直後から浸漬約 4 時間まで試料が多量のヘキサンを吸収し、浸漬 4 時間程度で飽和したものと考えられる。重量の増加率に関して SIR(A) と SIR(B) の間に大きな差が見られる。これは SIR(B) に難燃剤として充填されている水酸化アルミニウム(ATH)の影響だと考えられる。

その後、試料をヘキサンから取り出したが、試料はヘキサンを吸収しており、それらを蒸発させる必要がある。そこで空気中にて室温で乾燥させながら時間に対して重量を測定した。図 2-1 の結果からヘキサンの吸収が平衡状態にあると考ええられる、浸漬時間 24 時間で試料をヘキサンから取り出した後の重量変化を図 2-2 に示す。

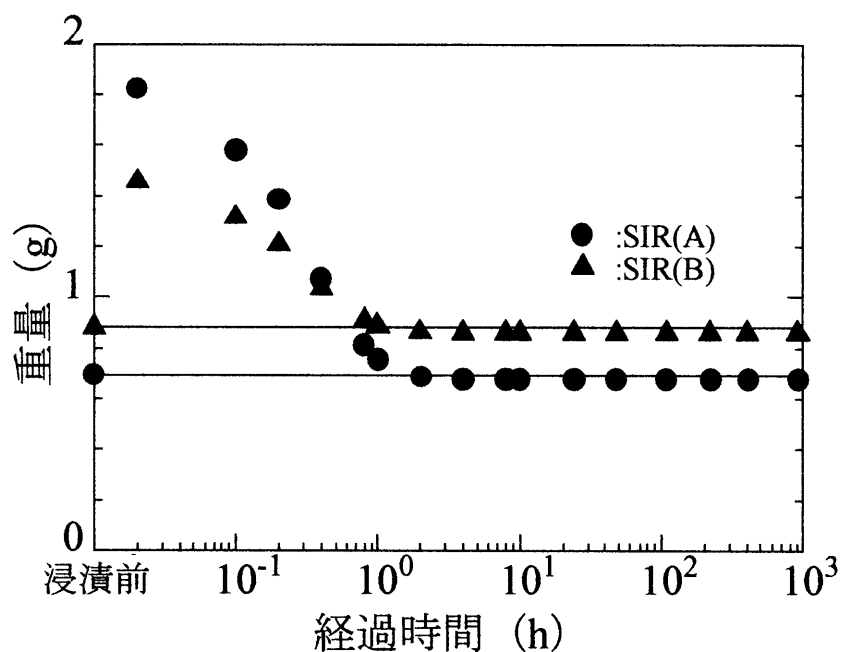


図 2-2 ヘキサン浸漬直後の乾燥時間に対する重量の変化

2種類の試料ともヘキサンから取り出した瞬間から急激に重量が減少し、乾燥を開始して4時間以降は試料の重量が一定の値に落ち着き、その重量は浸漬前の重量とほぼ同じ値になった。よって、試料中のヘキサンを完全に蒸発させるためには4時間以上の乾燥が必要であることがわかった。また試料をヘキサンに浸漬し、乾燥させた前後での重量の差は、試料中に含まれていた低分子量物質がヘキサンに溶解したために生じた差である。

次にその浸漬時間を変えて、それぞれの浸漬時間に対する低分子量物質の抽出量を室温で測定した。図 2-2 の結果から大まかに見れば乾燥4時間以上で試料中のヘキサンを蒸発させることができると考えられるが、小さな抽出量も評価できるように重量変化を完全に落ち着かせるため試料の乾燥時間は24時間とした。図 2-3 に浸漬時間に対する試料中から抽出した低分子量物質の重量パーセントを示す。

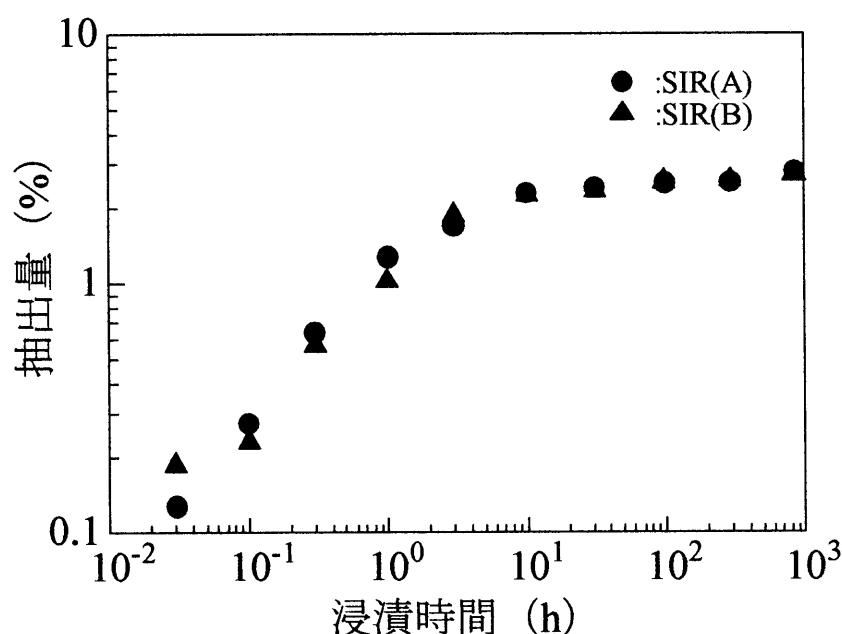


図 2-3 浸漬時間に対する抽出できる低分子量物質

SIR(A)、SIR(B)のいずれの場合も、抽出した低分子量物質の量は浸漬約 10 時間まで、浸漬時間の平方根に比例して増加し、その後、非常に緩やかに増加した。この浸漬約 10 時間までの低分子量物質の抽出量は浸漬時間の平方根に比例するという時間依存性から、低分子量物質のヘキサンへの溶解は拡散現象に基づいていることがわかる。浸漬 1000 時間まで浸漬で抽出できた低分子量物質の総量は 2 種類の試料とも総重量の約 3%であり、これ以降も非常に緩やかではあるが増加していく傾向にあると推測される。しかしながら、100 時間以降の浸漬で抽出量の変化がわずかであることから、100 時間の浸漬で試料に含まれる低分子量物質はほぼ完全に抽出できたとしてこれ以降の実験を進めていくことにした。2 種類の試料から抽出した低分子量物質は、ともに無色透明で粘度が低く、以前検討した①EPDM/SIR 複合体の緑色、アメ状の低分子量物質とは大きく異なっている。また、充填材の有無に関わらず、同じ量の低分子量物質を抽出できたことから SIR(A)に比べ、SIR(B)に含まれる低分子量物質の量が多いことがわかった。このことに関して、試料の製造元に問い合わせたところ、ATH を充填したことにより SIR(B)の粘度が高くなり、製造が困難であったため、低分子量物質を加えたとのことであった。

2.4 まとめ

シリコーンゴムを有機溶媒ヘキサンに浸漬し、その前後での重量測定の結果から、以下のことが考えられる。

- 1) 試料に吸収されたヘキサンは4時間以上の乾燥で蒸発する。
- 2) ヘキサン浸漬100時間で試料に含まれる低分子量物質はほぼ抽出することができる。
- 3) SIR(A)、SIR(B)のいずれの場合も、試料に含まれる低分子量物質の総量は重量の約3%であり、SIR(B)に含まれる低分子量物質の総量はSIR(A)に含まれる低分子量物質の総量より多い。
- 4) シリコーンゴムに含まれる低分子量物質は無色透明で粘度が低く、以前検討した⁽¹⁾EPDM/SIR複合体に含まれる低分子量物質と大きく異なっている。

<参考文献>

- 1) 鈴木:「ポリマーがいし用 EPDM/SIR 複合体の撥水性に及ぼす低分子量物質の影響」,
平成 16 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文, p.14

第3章 シリコーンゴムの撥水性に及ぼす加熱処理の影響

3.1 はじめに

ポリマーがいしを屋外で使用する場合、汚損や湿潤に伴って生じるドライバンドアークなどによって材料表面が劣化するという有機材料特有の欠点がある。このため塩水噴霧や部分放電など、様々な環境ストレスを模擬した場合の電気特性や撥水性に関する研究^{(1)・(3)}がポリマーがいしの信頼性向上に向けて進められているが、表面自由エネルギーの点から撥水性を評価する研究はまだあまり行われていない。そこで、ここではドライバンドアークによる熱を模擬した加熱処理を行い、加熱による重量変化と表面状態への影響、撥水性に対する影響を接触角及びそれから算出した表面自由エネルギーの点から検討した。

3.2 加熱処理による重量変化

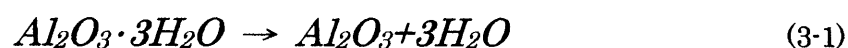
3.2.1 試料及び実験方法

試料は第2章で記述した2種類のシリコーンゴムを用いた。

温度調節器を用いて試料を加熱処理し、その前後の重量を測定した。加熱処理は加熱温度 200、250℃のそれぞれの場合において、0.1～100 時間までの加熱時間の範囲で、それぞれ測定を行った。

3.2.2 実験結果及び考察

図 3-1 に 200℃および 250℃での加熱処理による重量変化を示す。加熱温度 200℃において、2 種類の試料の重量は共に加熱時間に対して同じ傾きで減少していった。これは試料中の SIR 樹脂に含まれる水分及び低分子量物質の蒸発によるものであると考えられる。加熱温度 250℃の場合は、200℃の場合に比べ、重量の減少量、変化量共に大きく、SIR(A)と SIR(B) との重量減少量に差が生じた。加熱温度の増加に伴いより多くの低分子量物質が蒸発したことが加熱温度の違いによる重量減少の差の一因であると考えられる。SIR(A)と SIR(B) との重量減少量に差に関しては SIR(B)に難燃剤として充填されている水酸化アルミニウム (ATH)の吸熱反応によるものであると考えられる。その反応式を以下に示す。



この反応は理論上、220℃以上で発生するため、SIR(B)の重量減少はこの ATH の反応によって引き起こされたものであるといえる。またこの吸熱反応の水の蒸発による最大の理論的な重量減少は、

$$3H_2O/Al_2O_3 \cdot 3H_2O = 54/155.96 \quad (3-2)$$

より 34.6%になる。本研究で用いた試料では水酸化アルミニウムを 50%含んでいるので、17.3%となる。よってこの反応による水分の蒸発が SIR(A)と SIR(B) との重量減少量の差の一因であると考えられる。SIR(A)と SIR(B) との重量差は加熱時間に伴って大きくなり、加熱 100 時間でその差は 12.8%であった。このことから SIR(B)に充填されている ATH は全て反応しているわけではないと考えられる。また試料に含まれている低分子量物質の総量は重量の約 3%であるので試料に含まれている水分を考慮すると SIR(B)における最大の重量減少量は約 20%+水分である。250℃100 時間の加熱による SIR(B)の重量減少量は 21.6%であり ATH も完全に脱水反応が終了していないため、この重量減少はまだ続くと考えられる。

また加熱処理を行うことで SIR(A)、SIR(B)とも硬化し脆くなった。

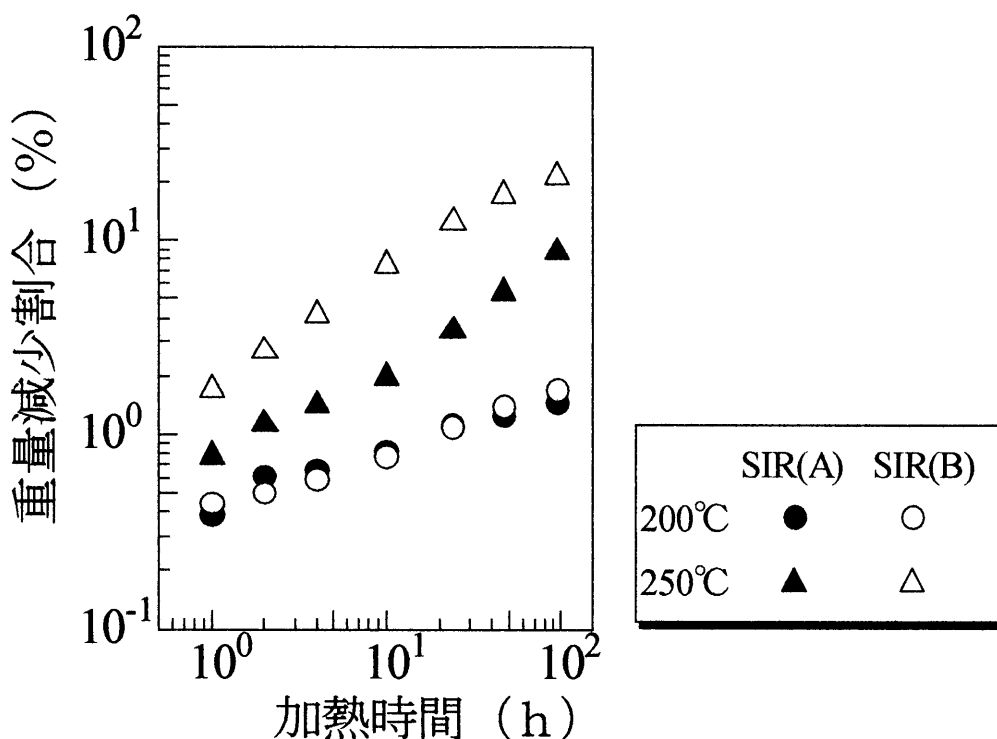


図 3-1 加熱処理による重量変化

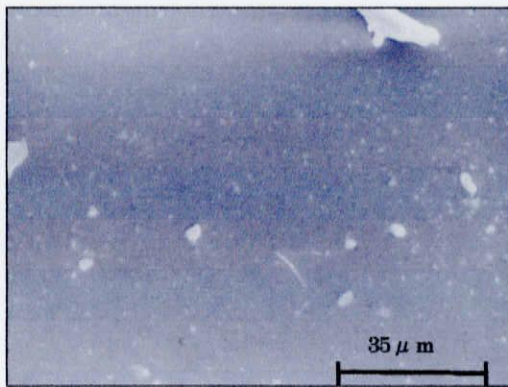
3.3 走査型電子顕微鏡によるシリコンゴムの表面状態の分析

3.3.1 試料及び実験方法

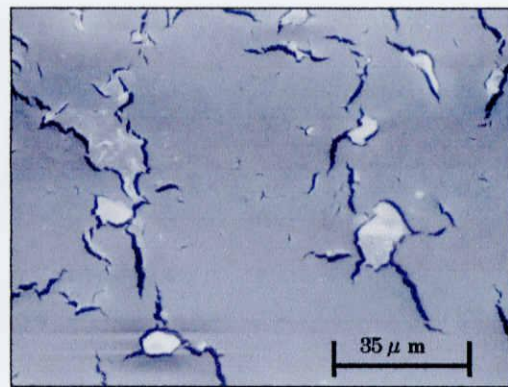
シリコンゴムに対する加熱の影響を調べるために加熱処理の前後でのシリコンゴムの表面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)により分析した。試料には加熱する前と 250℃で 100 時間加熱処理したそれぞれの場合での 2 種類のシリコンゴム、SIR(A)と SIR(B)を用いた。それぞれの試料は銀ペーストを用いて SEM 用の試料台に固定した。その後、測定試料が絶縁体であるために、蒸着装置を用いてその表面に Au を薄く蒸着した。作製した試料を SEM によって様々な倍率で観測した。

3.3.2 実験結果及び考察

図 3-2 に加熱前後の SIR(A)の SEM 写真を、図 3-3 に加熱前後の SIR(B)の SEM 写真をそれぞれ示す。図 3-2、図 3-3 よりいずれのシリコンゴムも加熱処理を行うことで表面に大きなひび割れが生じた。また表面に見える白い破片が樹脂の強度を上げるために充填されている補強シリカであると考えられ、SIR(B)の加熱処理後の表面に見られる黒い斑点は SIR(A)の加熱後の写真には見られないことから充填されている ATH の吸熱反応の結果生じたものであると考えられる。これらの図から加熱によってシリコンゴム表面にひび割れが生じるという表面状態の変化が観測できた。

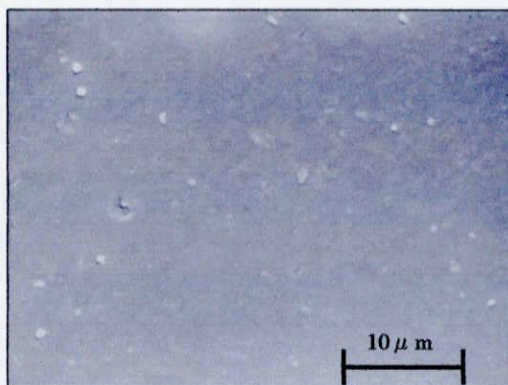


(a) 加熱前

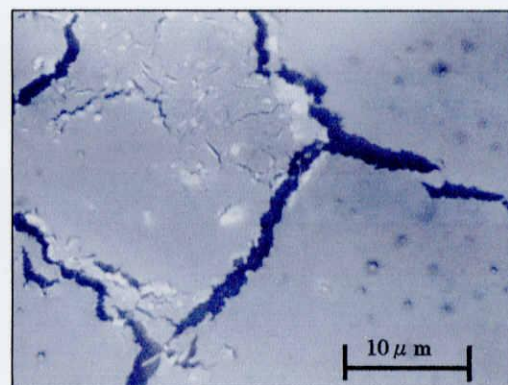


(b) 250°C加熱後

図 3-2 加熱前後の SIR(A)表面の SEM 写真



(a) 加熱前



(b) 250°C加熱後

図 3-3 加熱前後の SIR(B)表面の SEM 写真

3.4 加熱処理による撥水性への影響

3.4.1 試料及び実験方法

試料は第2章で記述した2種類のシリコーンゴムを用いた。

十分に加熱した試料で測定を行うために、図3-1の結果から加熱温度200,250℃のそれぞれの場合について100時間加熱後の試料を用い、加熱前の試料の撥水性と比較した。

撥水性の評価法は接触角法を用い図3-4で示した装置で測定を行った。試料を試料台に置き、試料表面が水平になるように台を調節した後、マイクロシリンジから液体を滴下した。その液滴をCCDカメラで撮影し、液滴の高さと幅から接触角を求めた。また接触角は水とジヨードメタンの2種類の滴下液を使って接触角をそれぞれ測定した。水は精製水として市販されているものを用いた。測定した接触角の値と表3-1に示した液体の表面自由エネルギーから、試料の表面自由エネルギーを算出し、検討を行った。

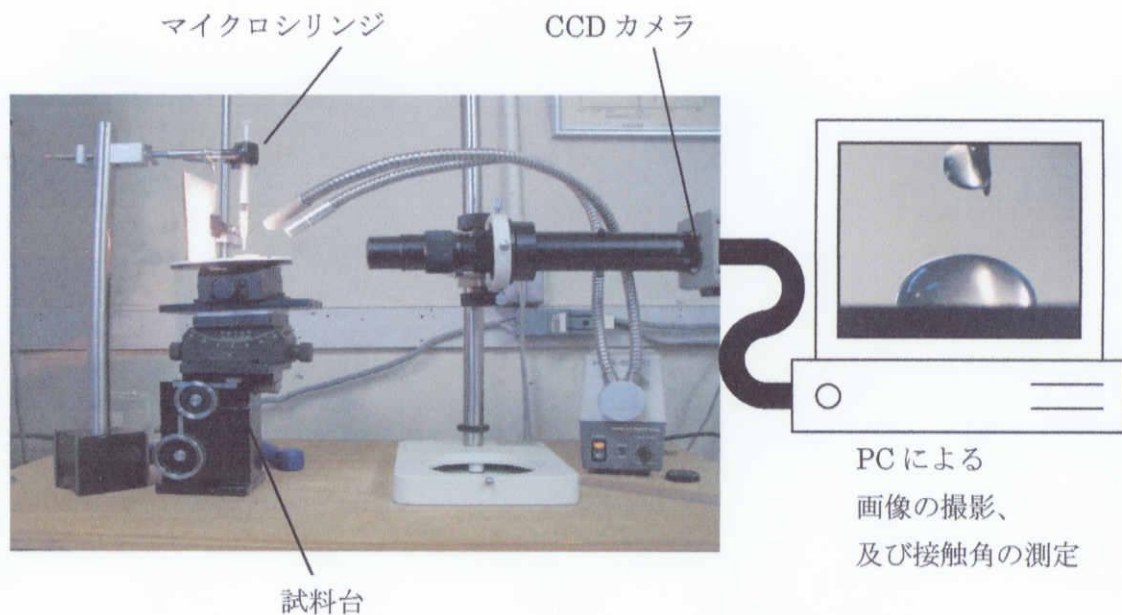


図3-4 接触角測定装置

表 3-1 滴下液の表面自由エネルギー

液体名	表面自由エネルギー $\gamma_s(\text{mJ/m}^2)$	分散成分 $\gamma_{SD}(\text{mJ/m}^2)$	極性成分 $\gamma_{SH}(\text{mJ/m}^2)$
水	72.8	22.1	50.7
ジヨードメタン	50.8	44.1	6.70

3.4.2 実験結果及び考察

図 3-5 に加熱処理による接触角の変化を、図 3-6 に加熱処理による表面自由エネルギーの変化をそれぞれ示す。

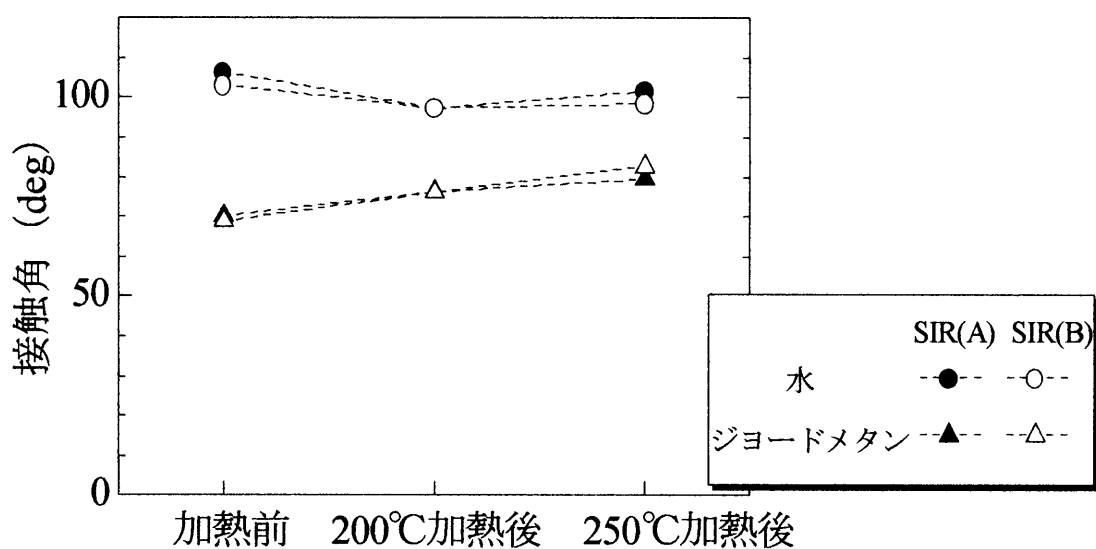


図 3-5 加熱処理による接触角の変化

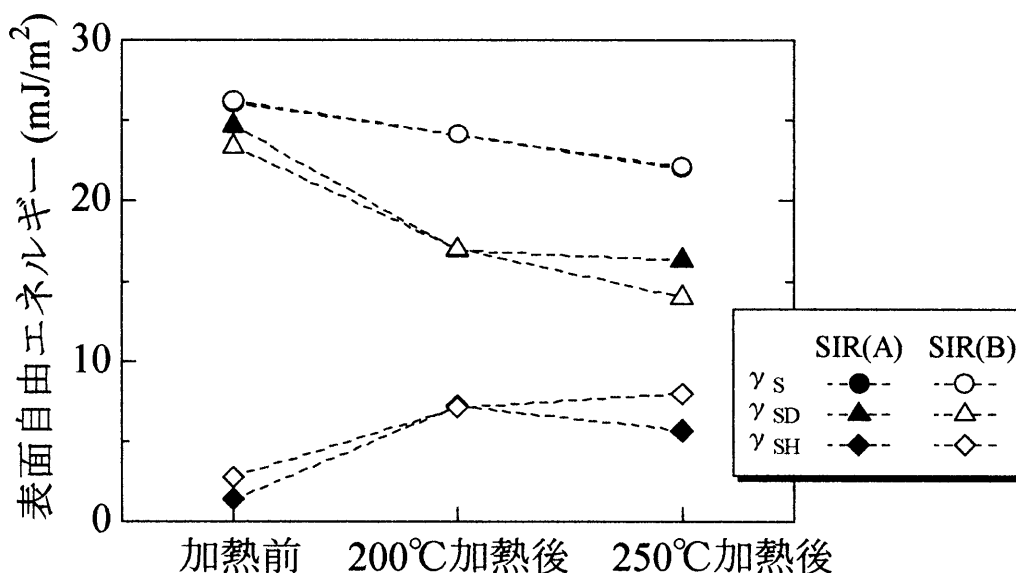


図 3-6 加熱処理による表面自由エネルギーの変化

図 3-5 より、加熱前の各試料の接触角を比較すると SIR(A)に比べ SIR(B)のほうがわずかに小さい。一般に ATH を充填すると材料の撥水性は低下する。よってこの差は ATH の影響と考えることができるが差がわずかなため測定誤差である可能性のほうが高いと考えられる。また 2 つの試料とも加熱処理を行うことで水の接触角は減少し、ジヨードメタンの接触角は増加するという傾向があることがわかる。250°C 加熱後の SIR(A)と SIR(B)の接触角の値を比べると、少し差が見られる。図 3-2、図 3-3 より、これは ATH の吸熱反応の結果生じた斑点が原因であると考えられるが加熱前の場合と同じく、測定誤差の可能性の方が高いと考えられる。

図 3-6 より 2 つの試料とも表面自由エネルギー γ_s は加熱温度の増加に伴って減少した。 γ_s の 2 つの成分を見ると、加熱処理を行うことで分散成分 γ_{SD} は減少し、極性成分 γ_{SH} が増加し、表面自由エネルギー γ_s の中で γ_{SH} が占める割合が大きくなった。この γ_{SD} の減少及び γ_{SH} の増加が図 3-5 に示した接触角の変化の一因であると考えられる。第 1 章で述べたように撥水性は γ_s と γ_L とのつりあいによって決まるが、その成分の γ_{SH} が増加すると、極性物質であり極性成分が大きな水がその影響を強く受け接触角が減少し、 γ_{SD} が減少すると、非極性物質であり分散成分の大きなジヨードメタンがその影響を強く受け接触角が増加したと考えられる⁽⁴⁾。また図 3-2、図 3-3 の結果から表面に生じたひび割れも図 3-5 や図 3-6 の結果に影響している可能性もある。この表面状態の変化が加熱処理前後での接触角と表面自由エネルギーの変化に及ぼす影響を考えるにあたって、合成時に塩化ナトリウムを混入して作製した多孔性ポリマーの表面は超撥水性に近い撥水性を示すという報告があ

る⁽⁵⁾。この報告結果をあわせて考えると加熱によってひび割れが生じた表面で水の接触角が減少するという図 3-5 の結果は矛盾するが、表面のひび割れの影響で本来、加熱による極性成分 γ_{SH} の増加によって水の接触角は小さくなるはずがこのひび割れの影響によって接触角が大きくなったと考えることもできる。図 3-5 より、水の接触角は加熱によって減少しているが加熱温度の増加に伴ってその変化が大きくなっているわけではない。表面のひび割れは加熱温度の増加に伴って増えると考えられるため、加熱が撥水性に及ぼす影響は表面のひびの影響より極性成分 γ_{SH} の変化による影響のほうが大きいと考えられる。シリコーンゴムは約 250℃で側鎖の熱分解が生じたため、図 3-1 の結果と合わせて考えると加熱処理を行うことによって試料表面や低分子量物質の酸化や熱分解、低分子量物質の蒸発に伴う分子量の変化など、シリコーンゴムの分子構造に変化が生じたことが、この極性成分 γ_{SH} の増加の原因であると考えられる。ジヨードメタンについては極性成分 γ_{SH} の増加の影響をあまり受けずにこのひび割れの影響によって多孔性ポリマーのように液滴に接触している表面積が減少したため、接触角が増加したのではないかと考えられるが、現時点で表面のひび割れと表面自由エネルギーをあわせて結論付ける手段がない。しかしながら、表面形状、表面自由エネルギーは接触角に大きく影響する要素であるため、このひび割れの影響と加熱の影響が表面自由エネルギーに及ぼす影響を個別に評価することができれば、本研究は大きく前進すると考えられる。

また図 3-5、図 3-6 から、加熱による影響を検討する場合、接触角への影響は小さいが、表面自由エネルギー及びその成分は大きく変化しているため、表面自由エネルギーを検討することは撥水性を評価するために有効であるといえる。

3.5 まとめ

加熱処理が撥水性に及ぼす影響を調べた結果から、以下のことが考えられる。

- 1) 200℃の加熱において時間の増加に伴う重量減少は樹脂に含まれる水分や低分子量物質の蒸発が原因であると考えられる。一方、250℃の加熱の場合、200℃の加熱の場合に比べて減少量、変化量ともに大きくなっており、これは試料中に含まれている低分子量物質の蒸発のほかに、シリコーンゴム表面の酸化や熱分解など、分子構造上の変化も原因であると考えられる。また 250℃で加熱したとき、SIR(B)の重量減少量は SIR(A)に比べ大きかった。これは水酸化アルミニウムの吸熱反応で生じる水の蒸発による重量減少と考えられる。
- 2) 加熱処理を行うことで SIR(A)、SIR(B)とも硬化し、脆くなった。
- 3) シリコーンゴムを加熱処理すると試料に大きなひび割れが生じた。また ATH の吸熱反応により試料表面に黒い斑点が生じたが撥水性に及ぼす影響はないと考えられる。
- 4) 加熱処理を行うことで水の接触角は減少し、ジヨードメタンの接触角は加熱温度の増加に伴って増加した。表面自由エネルギーの点では、加熱温度の増加に伴い γ_s は減少し、 γ_s の2つの成分を見ると、加熱により分散成分 γ_{SD} は減少し、極性成分 γ_{SH} が増加し、 γ_s の中で γ_{SH} の占める割合が大きくなった。(1)の結果を考慮すると加熱によるシリコーンゴムへの影響がこの撥水性の変化の原因であると考えられる。また (3)の結果から表面のひび割れが撥水性に影響している可能性があるがその影響を明らかにすることはできなかった。しかしながら、(3)の結果から加熱が γ_{SH} の増加に関係していることは明らかになったと考えられる。
- 5) 加熱処理がシリコーンゴムの撥水性に及ぼす影響は接触角の点では小さいが、表面自由エネルギーの点では大きい。よって撥水性を検討する場合、接触角だけでなく表面自由エネルギーの面からも検討することは有効である。

< 参考文献 >

- 1) Suwarno : 「Diagnostics of Outdoor Insulators using Leakage current waveform parameters」, ISEIM2005, pp.111-114.(2005)
- 2) J.Kim, *et al*: 「Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomer Exposed to Partial Electrical Discharge」, IDEAL, pp.231-236.(2000)
- 3) Y.Zhu, *et al*: 「Erosion Resistant Characteristics of ATH-filled Silicone Rubber Exposed to Dry Band Arc Discharge」, ISEIM2005, pp.115-118.(2005)
- 4) K.Iida and R.Hackam : 「Effect of Low Molecular Weight Fluid on the Surface Free Energy of an Alloy of EPDM/SIR」, ISEIM2005, pp.352-355.(2005)
- 5) M.T.Khorasani, *et al*: 「Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study」, Applied Surface Science 242, pp. 339-345. (2005)

第4章 赤外分光法によるシリコーンゴム及び低分子量物質の分析

4.1 はじめに

第3章で試料を加熱処理することによって試料表面や低分子量物質の分子構造に何らかの変化が起こったと考えられる。第1章に示した手順により加熱前後での試料から低分子量物質を抽出した。そして赤外分光法 (Infrared Spectroscopy ; IR) によりそれらの低分子量物質と母材樹脂であるシリコーンゴムの IR スペクトルを測定し、それらの分子構造の分析を行うことでシリコーンゴムや低分子量物質の分子構造の評価及びそれらに及ぼす加熱処理の影響を調べた。

4.2 赤外分光法の原理

すべての分子は、いくつかのきまった波数の基準振動を有し、その波数は構成原子と結合力とでできまっている。重い原子や結合力の弱い原子の結合はゆっくり振動し、この基準振動のエネルギーは低くなる。軽い原子や結合力の強い原子結合は速く振動し、高い基準振動エネルギーをもつ。ほとんどの物質の振動エネルギーは赤外領域にある。このことから逆に、基準振動を測定することにより構成原子の種類や結合に関する情報を得ることができる⁽¹⁾。

4.3 試料及び実験方法

4.3.1 測定試料

試料には加熱前の SIR(A)、SIR(B)と加熱温度 200、250℃でそれぞれ 100 時間加熱処理した後の SIR(A)、SIR(B)、そしてそれらの母材樹脂から抽出したそれぞれの低分子量物質を用いた。低分子量物質は第1章の結果から試料をヘキサンに 100 時間浸漬し、低分子量物質を抽出した後、試料を取り出して、低分子量物質が溶解している液体からヘキサンを空气中で自然蒸発させて得た。尚、シリコーンゴムの IR スペクトルは全反射吸収 (Attenuated Total Reflectance ; ATR)法で、低分子量物質の IR スペクトルは KBr 法でそれぞれ測定した。

4.3.2 ATR 法による測定

図 4-1 に示すように測定試料の表面に赤外光を照射し、試料表面で全反射してくる光(図中の全反射光)と試料の極めて表面に近い内部の分子振動で吸収された後、反射してくる光(図中の反射光)との差からスペクトルを測定する方法である。この方法によって母材樹脂の表面の分子構造を解析する。

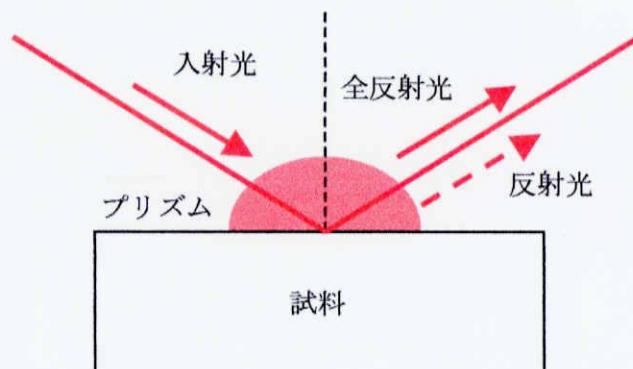


図 4-1 ATR 法による測定の概略図

4.3.3 KBr 法による測定

臭化カリウム(KBr)板を用いて赤外光を照射し、そこを透過した光から吸収スペクトルを測定する方法である。本研究では図 4-2 に示すように KBr 板に低分子量物質を塗布し、そのスペクトルを測定した。

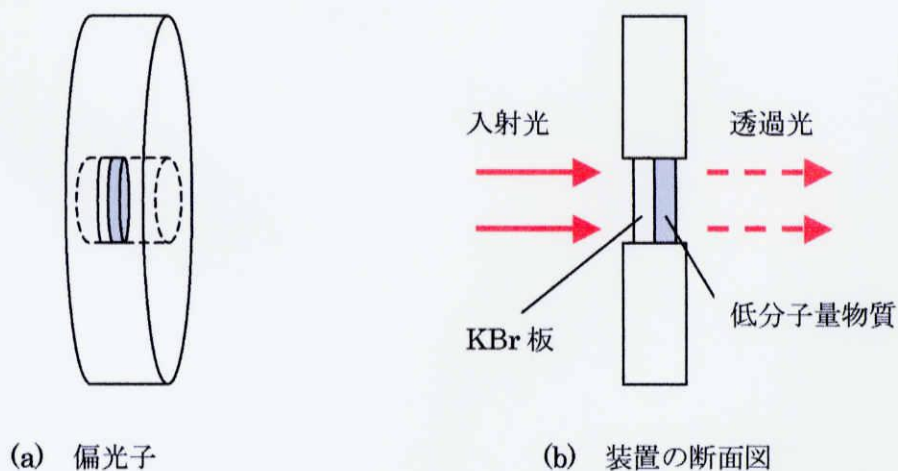


図 4-2 KBr 法による測定の概略図

4.4 実験結果及び考察

図 4-3 に加熱前の低分子量物質の IR スペクトルを、図 4-4 に加熱前の母材樹脂の IR スペクトルをそれぞれ示す。図 4-5 に加熱前後での母材樹脂の IR スペクトルを、図 4-6 に加熱前後での低分子量物質の IR スペクトルをそれぞれ示す。

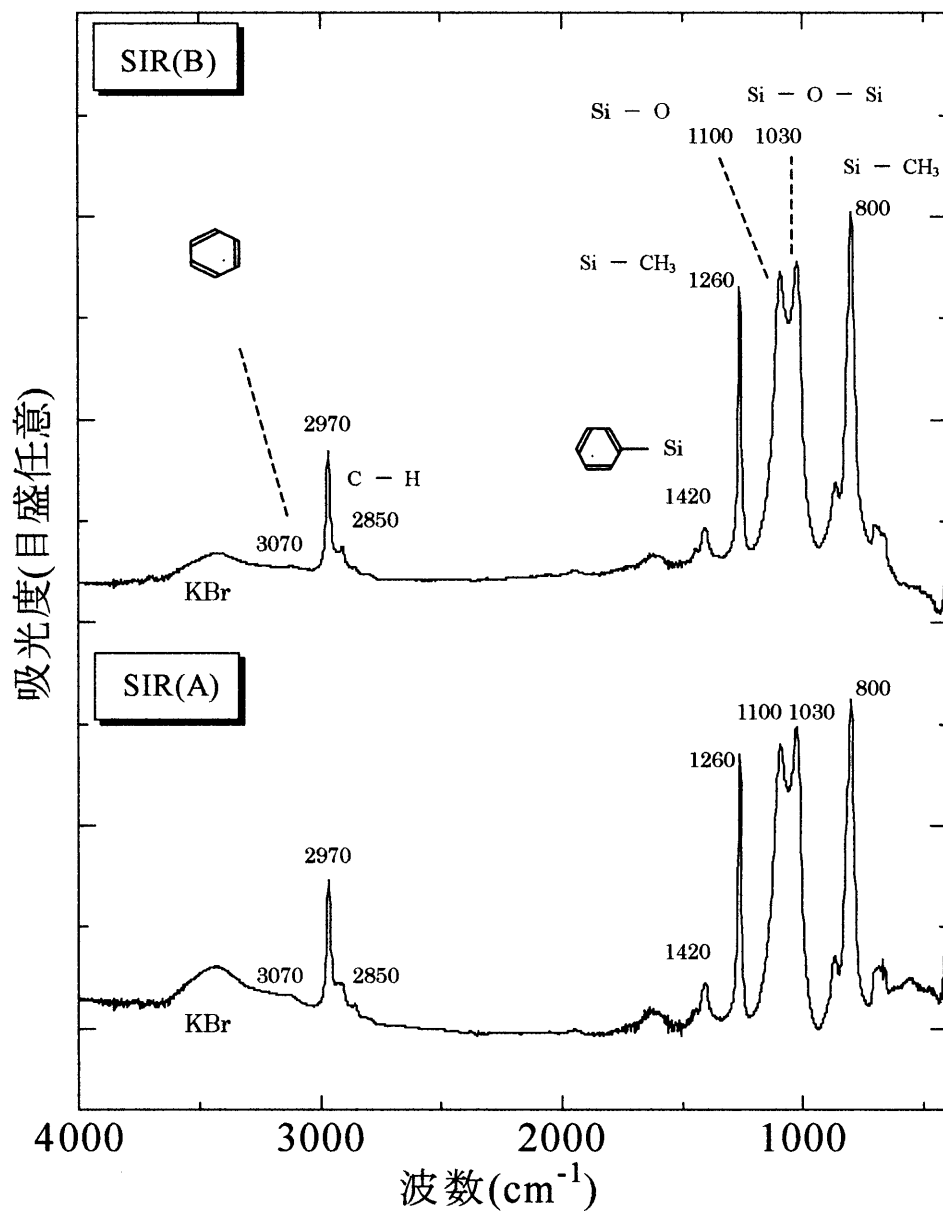


図 4-3 SIR(A)の IR スペクトル(加熱前)

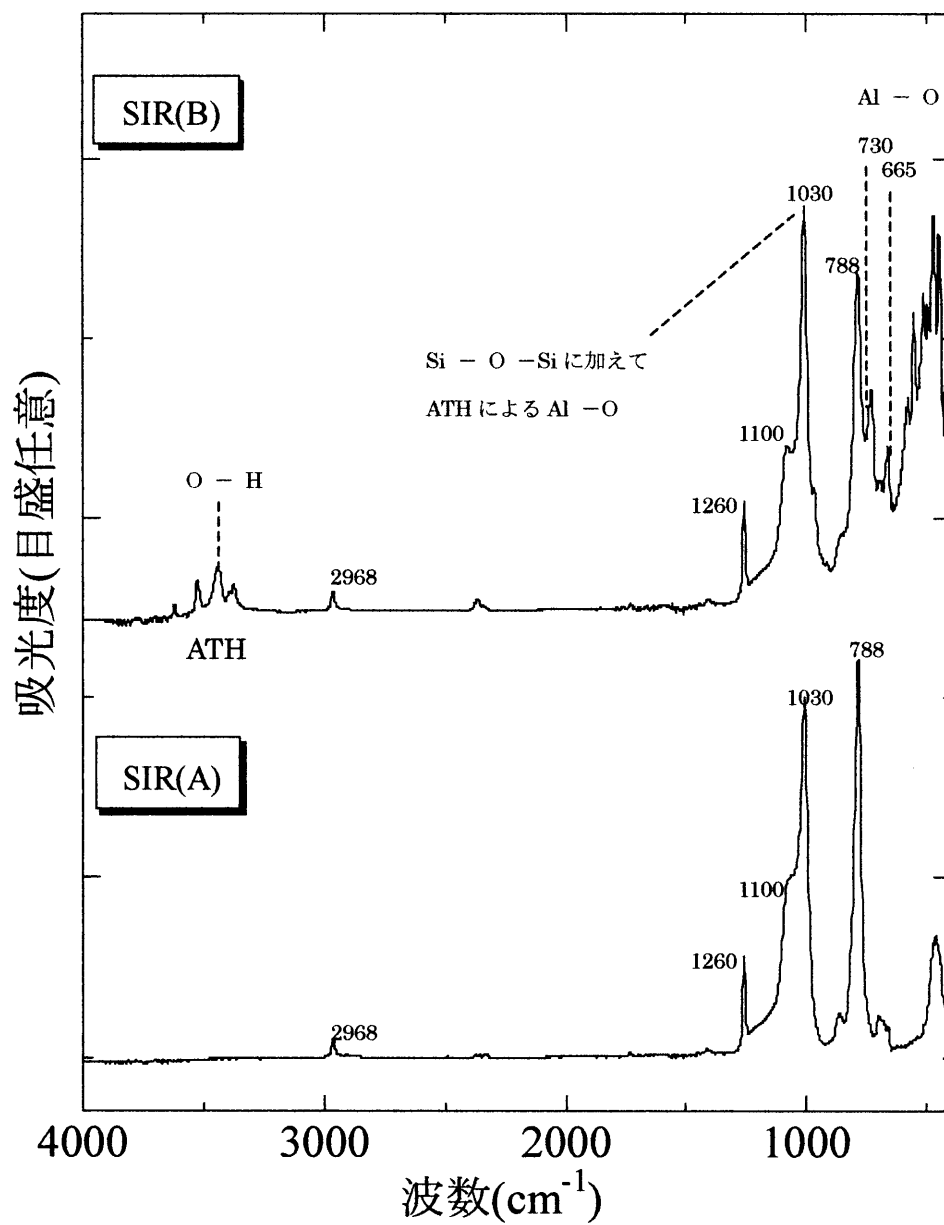


図 4-4 SIR(B)の IR スペクトル(加熱前)

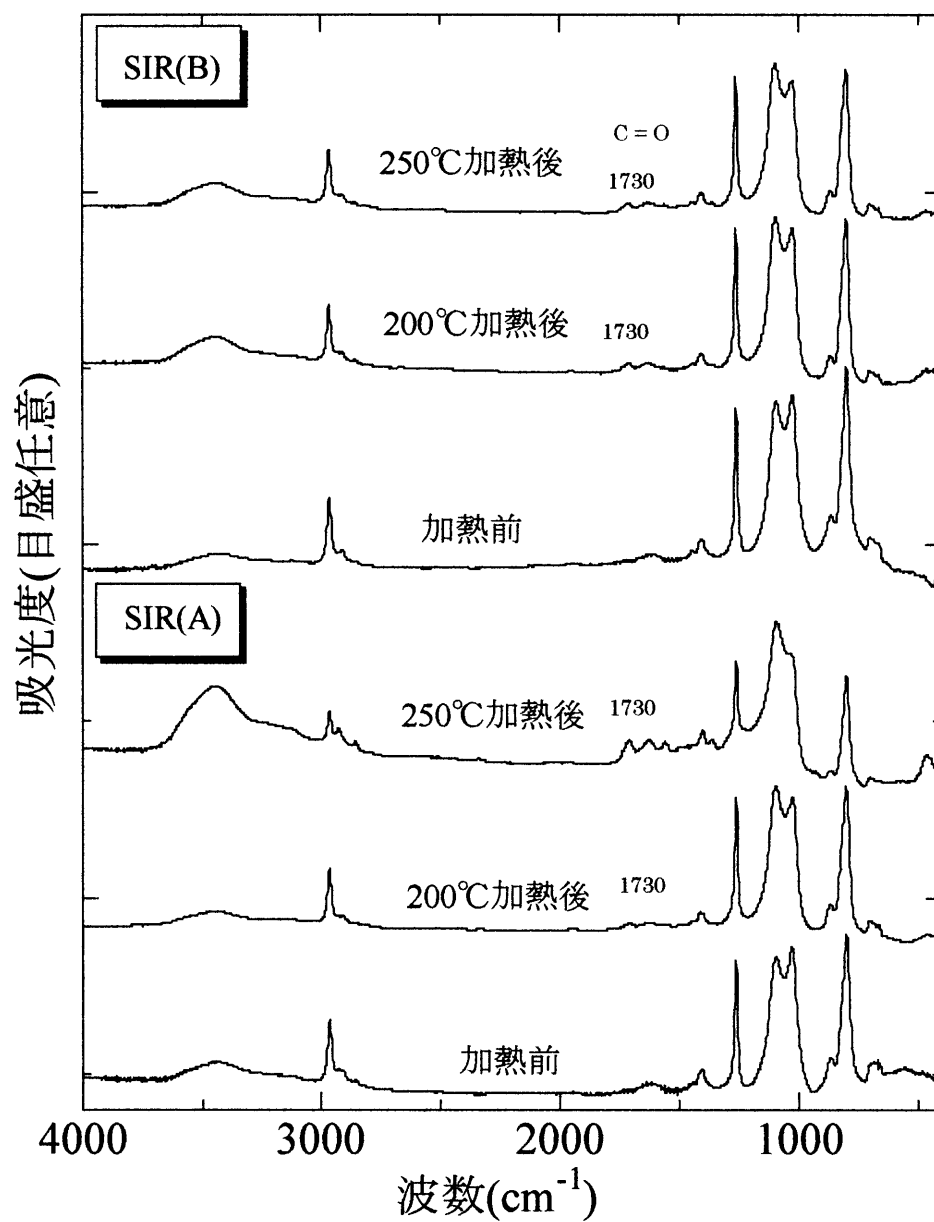


図 4-5 加熱前後の低分子量物質の IR スペクトル

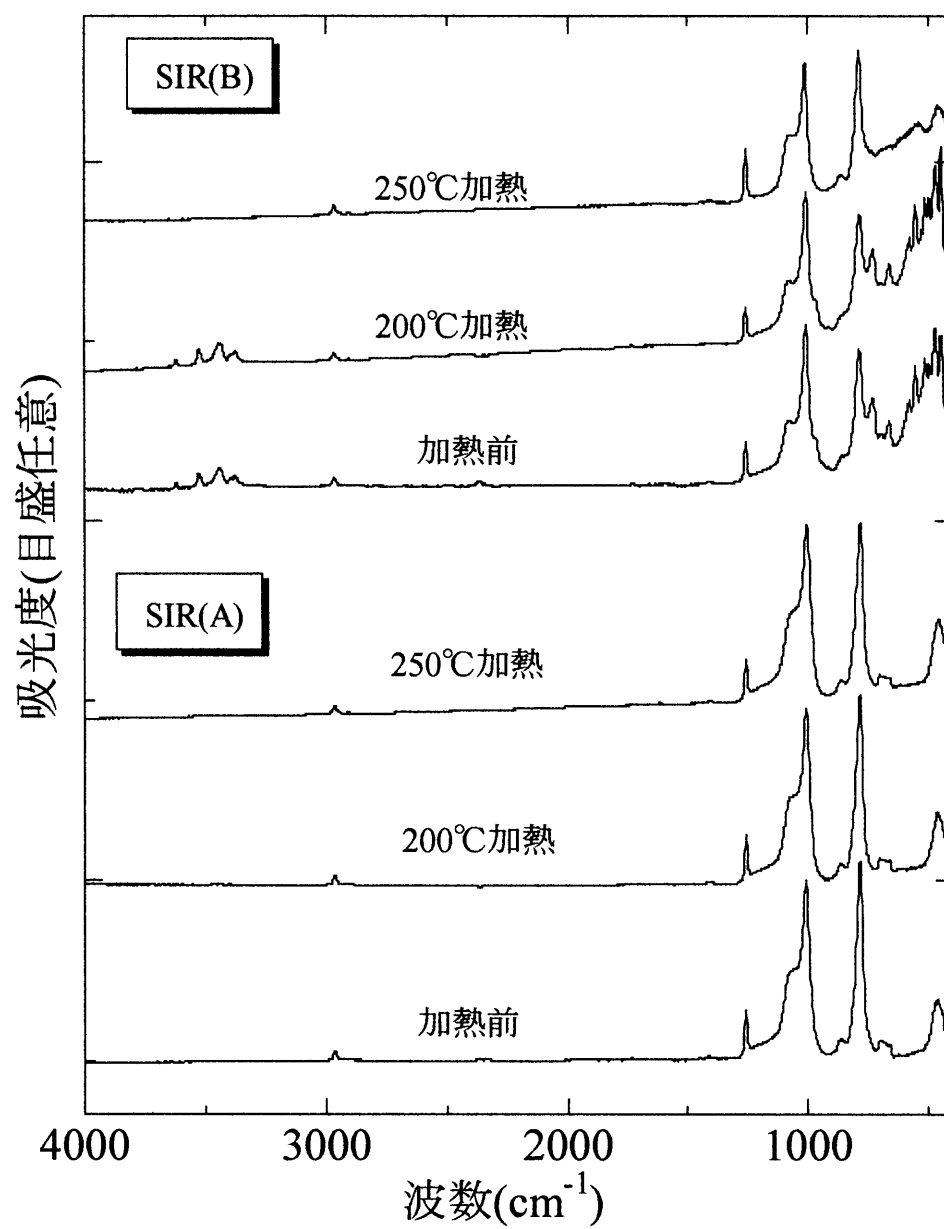


図 4-6 加熱前後の母材樹脂の IR スペクトル

図 4-3 において、 2850cm^{-1} 、 2970cm^{-1} の吸収ピークはメチル基の C - H 間の伸縮振動を示している。 1260cm^{-1} のピークは Si - CH₃の対称変角振動を、 800cm^{-1} は Si - CH₃の伸縮振動を示している⁽¹⁾。 $1000\text{cm}^{-1}\sim 1130\text{cm}^{-1}$ のピークは Si - O - Si の非対称伸縮振動を示している。また、いずれの低分子量物質も 3070cm^{-1} 付近にわずかにピークがあった。これは芳香族に起因するピークである⁽²⁾。また、 1420cm^{-1} 付近に見られるピークは芳香族環に直結した Si の伸縮振動を示すものである。以上を考慮するとこれらの低分子量物質は大部分がポリジメチルシロキサンであり、側鎖に芳香族環が結合している低分子量成分が少量含まれていると考えられる。ただしその芳香族環が結合している低分子量物質がポリジフェニルシロキサンであるのか、ポリフェニルメチルシロキサンであるのかを明確することはできなかった。図 4-3 を見る限り、SIR(A)と SIR(B)という異なるシリコーンゴムから抽出したこれら 2 種類の低分子量物質は分子構造的に同一のものとみなすことができると考えられる。

図 4-4 より母材樹脂を比較すると Si - O - Si の伸縮振動を示す $1000\text{cm}^{-1}\sim 1130\text{cm}^{-1}$ のピークを始めとして 2968cm^{-1} 、 1260cm^{-1} 、 788cm^{-1} にほぼ同じ比率で吸収ピークが見られる。ただし SIR(B)には ATH が充填されているため O - H の振動に起因する 3500cm^{-1} 付近のピークが見られ、 730cm^{-1} 、 665cm^{-1} には SIR(A)には見られないピークがある。これは ATH の O - H の振動によるものである⁽³⁾。また 1030cm^{-1} のピークは SIR(A)に比べて強度がある。これは Si - O - Si の振動に加えて ATH の Al - O の振動によるピークもそこに現れるからである⁽³⁾。図 4-3 と図 4-4 を比較すると低分子量物質は ATH のピークを除き、抽出母材とほとんど同じ構造をしていることがわかる。

図 4-5 では、加熱処理を行うことでいずれの低分子量物質も 1030cm^{-1} 、 800cm^{-1} 、 1260cm^{-1} 、すなわち Si - O - Si の伸縮振動と Si - CH₃の伸縮振動、対称変角振動による吸収ピークが減少し、加熱温度の増加につれてその減少の度合いが大きくなっている。シリコーンゴムの側鎖は約 250°C で切断が生じるため側鎖の Si - C 部分で分子鎖の切断が生じたと考えられる。しかし主鎖部分は熱安定性が高く、熱劣化は約 500°C の加熱で生じる⁽⁴⁾ため、加熱によって低分子量物質の主鎖の Si - O - Si の結合が切断したとは考えにくい。よって 1030cm^{-1} のピークの減少は側鎖の酸化が原因であると考えられる。加熱処理を行うことによって 1730cm^{-1} 付近にピークが出現した。これは C=O の伸縮振動によるもので加熱により側鎖のメチル基の C - H 部分の結合が切れ、その部分が酸化し双極子が形成したと考えられる。この酸化によって双極子の遷移モーメントが変化し、Si - O - Si 間の振動が小さくなったため、 1030cm^{-1} のピークが減少したと考えられる。

図 4-6 では、加熱処理を行うことでいずれの母材樹脂も 1030cm^{-1} のピークが減少した。上でも述べたようにシリコーンゴムの主鎖部分は熱に強いのでこの場合も主鎖の結合が切れたとは考えにくい。しかしながら図 4-5 のような側鎖の酸化は見られないので、これ以上の議論はできない。また、SIR(B)は 250°C の加熱の前後で 3500cm^{-1} 付近と 730cm^{-1} 、 665cm^{-1} のピークが消滅した。これは第 3 章の式 3-1 で示した ATH の吸熱反応による変化である

4.5 まとめ

加熱処理の前後で母材樹脂及びそこから抽出した低分子量物質の IR スペクトルから、次のことが考えられる。

- 1) いずれの低分子量物質も主な成分はポリジメチルシロキサンであるが、ポリフェニルメチルシロキサンのような側鎖に芳香族環が結合している低分子量成分が少量含まれていることを確認できた。
- 2) SIR(A)から抽出した低分子量物質と SIR(B)から抽出した低分子量物質は分子構造の面においては同一のものとみなすことができる。
- 3) 加熱処理を行うことで低分子量物質の側鎖部分の切断や側鎖のメチル基部分が酸化するなど、分子構造の面で大きな影響があることがわかった。その影響の度合いは加熱温度の増加に伴って大きくなった。

<参考文献>

- 1) N.B.Colthup, *et al* : 「Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy(Third Edition)」, ACADEMIC PRESS INC., pp. 358-362. (1990)
- 2) 梅田、他 : 「ポリマーがいし用シリコンの表面撥水性についての基礎研究」, NGK レビュー, 第 59 号, pp.9-16.(2002)
- 3) S.Kumagai, and N.Yoshimura : 「Polydimethylsiloxane and Alumina Trihydrate System Subjected to Dry-band Discharges or High Temperature Part I :Chemical Structure」, IEEE, Vol. 11, No. 4, pp. 691-700. (2004)
- 4) N.GRASSIE : 「Developments in Polymer Degradation - 7」, ELSEVIER APPLIED SCIENCE, London, pp. 66-69. (1987)

第 5 章 GPC による低分子量物質の分析

5.1 はじめに

第 3 章で試料を加熱処理することによって試料表面や低分子量物質の分子構造に何らかの変化が起こったと考えられる。ここでは加熱前後での試料から抽出した低分子量物質をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography; GPC) により分子量分布の分析を行い、低分子量物質の分子量分布及び加熱処理の影響を調べた。

5.2 GPC の基本原理

多孔質充填剤 (架橋高分子、多孔質無機物) を充填したカラム (内径 0.3~1.0cm, 長さ 0.3~1.0m) の一方の端に、カラム容積の 0.1~0.5% 容積の高分子溶液 (濃度 0.1 から 1.0wt%) を注入し、その後、溶媒 (溶離液) を連続して流す。溶液中の高分子の大きさが、多孔質充填剤の孔径よりも十分に小さい場合には、充填剤の間隙の溶媒 (流動相) 中と充填剤内部の溶媒 (固定相) 中の高分子の濃度勾配にもとづく拡散によって、高分子は流動相より固定相に浸透する。試料溶液帯が通過するにつれて、流動相と固定相の高分子の濃度勾配が逆転し、固定相より流動相に高分子は排出され、次の多孔質充填剤で同じように浸透、排出を繰り返す。これに対して、多孔質充填剤の孔径よりも大きい高分子は、流動相のみを通して流出する。このように、高分子のカラムからの溶出速度は、その高分子の分子量 M が大きいほど早くなる。カラムを出た溶離液の容積と、溶離液中の高分子濃度を同時に記録して、クロマトグラムが得られる⁽¹⁾。

5.3 試料及び実験方法

5.3.1 測定試料

第 3 章における加熱処理の低分子量物質の分子量分布に対する影響を見るために加熱前、200℃、250℃加熱後の 2 種類のシリコーンゴムから抽出した低分子量物質を試料として用いた。

5.3.2 実験装置及び実験方法

図 5-1 に示すように GPC 装置は溶媒槽、ポンプ、カラム、検出器と記録計から構成されている。

検出器：TOSOH UV-8011

カラム：TOSOH TSKgel Multipore H_{XL}-M × 2

ポンプ：TOSOH CCPE

少量の低分子量物質を GPC で最も用いられる一般的な溶媒のテトラヒドロフラン (THF) に溶かし、その溶液を一度濾過したものを装置に注入した。送液量は 1(ml/min) とした。

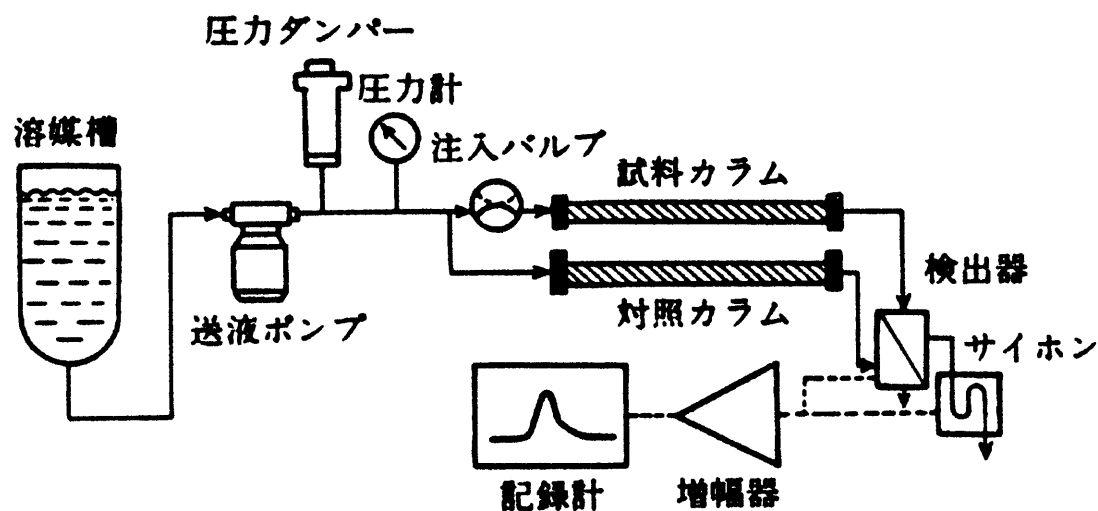
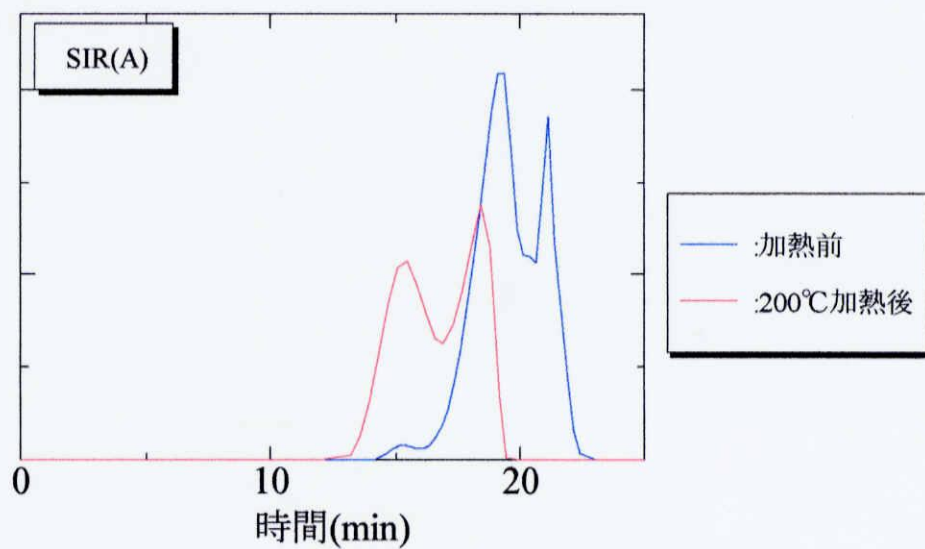


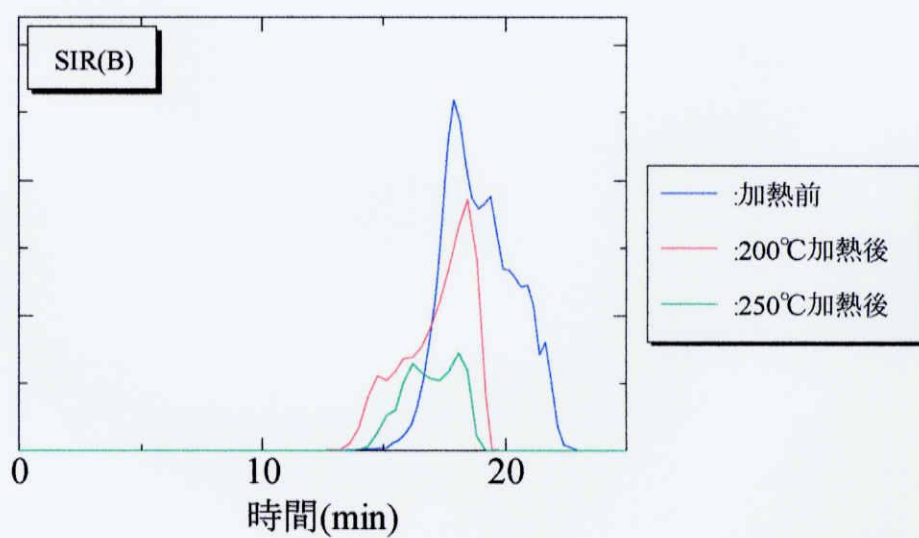
図 5-1 GPC 装置の概略図

5.4 実験結果及び考察

それぞれの試料の加熱処理前後で抽出した低分子量物質の GPC による測定結果を図 5-2 で示す。縦軸は屈折率(RI)吸収ピークを溶出時間に対して積分し、その値でそれぞれの RI 吸収値を割ったものである。尚、250℃加熱後の SIR(A)抽出できた低分子量物質はごく微量であり、分子量分布測定に十分な濃度が得られず、信頼性を欠いたので図には載せなかった。



(a) SIR(A)



(b) SIR(B)

図 5-2 GPC による低分子量物質の比較

加熱前のシリコーンゴムから抽出した低分子量物質は、いずれの試料においても注入後約 15 分から小さいピークが現れはじめ、その後約 18 分で最も大きなピークが出現し、約 22 分過ぎまで分子量分布を示している。SIR(A)と SIR(B)の分子量分布は少し異なるが、これは SIR(B)を作製する際に追加した低分子量物質の影響であると考えられる。また GPC 測定では測定の直前に測定された別の試料の分子量分布が検出され、誤差が生じることがある。このことから加熱前の SIR(A)の 20 分過ぎに現れた鋭いピークはこの誤差の影響である可能性が高い。これらと第 4 章の IR スペクトルの測定結果から SIR(A)と SIR(B)に含まれている低分子量物質は同一の分子構造を持つが、分子量分布は多少異なると考えられる。

加熱処理を行った低分子量物質については加熱前と同じ位置である約 18 分付近で最も大きなピークが現れたが、加熱前には見られた 20 分以降のピークが消え、15 分から 18 分のピークが大きくなっている。相対的に見て、これは加熱することによって 18 分以降のピーク、すなわち低分子量物質中の分子量がより小さい成分が蒸発などによって減少し、測定試料中で 15 分から 18 分の間の分子量が大きい成分の占める割合が大きくなったといえる。図 5-2(b)より、この変化は加熱温度の増加に伴って大きくなっている。また実験に用いた低分子量物質の粘度についても加熱処理の有無で変化が見られた。加熱前のシリコーンゴムから抽出した低分子量物質は時間が経過しても抽出直後と変わらずサラサラの油であったのに対し、加熱後の低分子量物質はいずれの場合も加熱前に比べ粘度が増していた。このことから加熱した低分子量物質は酸化や分子量の小さい成分の間での再結合などが起こりやすい状態になっていると考えられ、このような現象によって分子量の小さい成分が減少し大きい成分が増加したことが、図 5-2 の加熱前後での変化の原因の一つになっている可能性がある。これらの結果と第 3 章の加熱による重量変化の結果を合わせて考えると、蒸発などの加熱による影響は 18 分以降の比較的分子量の小さい成分に対して大きく、分子量の大きい成分はほとんど加熱の影響を受けないといえる。

5.5 まとめ

加熱処理前後のシリコーンゴムから抽出した低分子量物質の GPC による測定結果から、次のことが考えられる。

- 1) 加熱前の SIR(A)、SIR(B)から抽出した低分子量物質の分子量分布は多少異なった。
これは SIR(B)を作製する際に追加した低分子量物質の影響であると考えられる。
- 2) 加熱によっていずれの低分子量物質も分子量の小さい成分が減少し、低分子量物質中で分子量の大きい成分の占める割合が大きくなった。この変化は加熱温度の増加に伴って大きくなった。
- 3) 加熱処理したシリコーンゴムから抽出した低分子量物質は酸化や分子量の小さい成分の間での再結合が起き易い状態になっているため粘度が増加したと考えられる。
- 4) 第 3 章の結果と合わせて考えると分子量の小さい成分は蒸発などの加熱の影響が大きく、分子量の大きい成分は加熱の影響をほとんど受けないといえる。

<参考文献>

- 1) 繊維学会編, 「繊維・高分子測定法の技術」, 朝倉書店, p.80-85 (1985)

第6章 低分子量物質の有無による撥水性への影響

6.1 はじめに

ポリマーがいしの撥水性を評価するためには、樹脂部分やそれに含まれる低分子量物質の振る舞い、それらの関係性を明らかにすることが必要である。これまでの実験でシリコーンゴムやそれに含まれる低分子量物質の分子構造や分子量分布、それらに及ぼす加熱の影響について検討してきた。これらのことを踏まえた上で低分子量物質が撥水性にどのような影響を与えているのかを検討するために、ここでは低分子量物質の有無が撥水性に与える影響を、様々な試料に低分子量物質を塗布することで、また試料から低分子量物質を除去することで撥水性がどのように変化するかを調べた。

6.2 低分子量物質の塗布による撥水性への影響

6.2.1 試料及び実験方法

試料にはポリイミド、ポリエチレン、テフロンシート及び SIR(A)を用い、滴下液には、精製水とジヨードメタンを用いた。低分子量物質はこれまでの実験で SIR(A)と SIR(B)のいずれの試料にも同じ低分子量物質が含まれていると判断したため、SIR(A)から抽出したもののみを用いた。

それぞれの試料の接触角を図 3-2 の実験装置を用いて測定した後、それらの試料表面に低分子量物質を塗布した。このとき薄く均一に塗布するために、少量のヘキサンに溶かした低分子量物質を、マイクロシリンジを用いて試料表面に滴下し、ヘキサンを蒸発させるという方法で塗布した。低分子量物質を滴下した後、ヘキサンを蒸発させるために空气中、室温で 24 時間乾燥させ、接触角を測定した。それらの接触角とそこから算出した表面自由エネルギーを用いて、低分子量物質塗布による撥水性への影響を調査した。

6.2.2 実験結果及び考察

図 6-1 に低分子量物質塗布前後の接触角の変化を、図 6-2 に低分子量物質塗布前後の表面自由エネルギーの変化をそれぞれ示す。ただし SIR(A)は塗布した低分子量物質が拡散現象により試料内部にしみ込んでいったため測定ができなかった。また、図中の SIR(A)は超音波洗浄後のシリコーンゴムの接触角及びそこから算出した表面自由エネルギーであり、比較のために載せた。

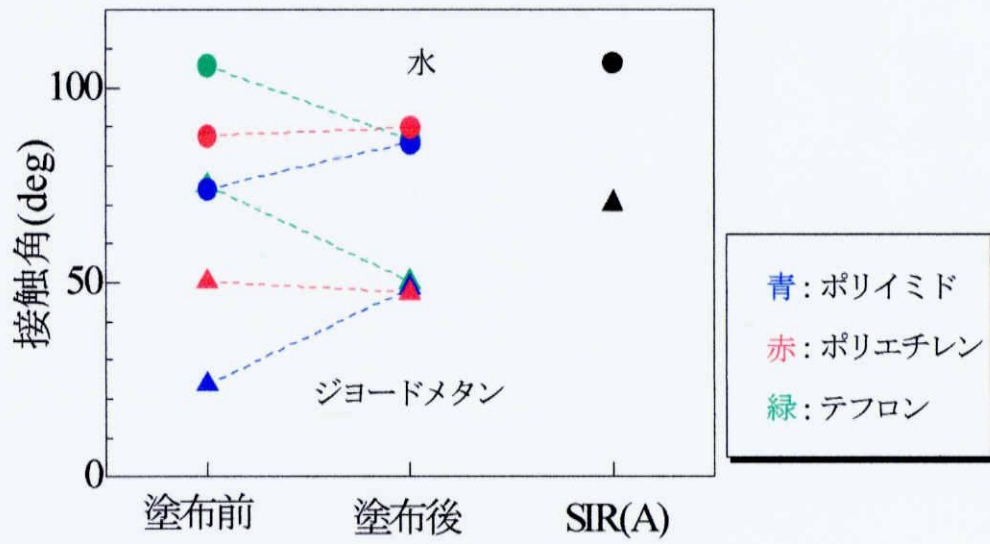


図 6-1 低分子量物質塗布前後の接触角の変化

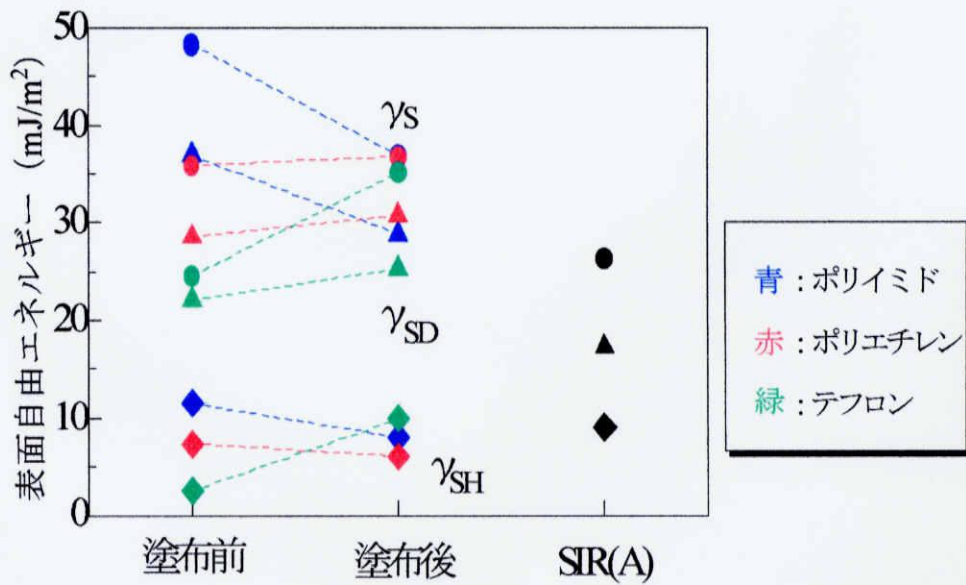


図 6-2 低分子量物質塗布前後の表面自由エネルギーの変化

図 6-1、図 6-2 よりそれぞれ異なる撥水性を持つ 3 種類の試料とも低分子量物質を塗布することで同じ接触角、表面自由エネルギーを示した。この結果より、材料表面はあたかも低分子量物質のみが存在する状態になったということができ、液滴と作用するのは低分子量物質の層のみであり、内部の状態や材料の撥水性は影響しないということを示している。つまり、この状態で撥水性を評価することは低分子量物質の持つ撥水性を評価することになるといえる。

また、低分子量物質塗布後の接触角、表面自由エネルギーの値と超音波洗浄後の SIR(A) のそれらの値には差が見られる。この結果から低分子量物質の撥水性は、母材樹脂の撥水性に比べて低いと考えられる。このことをさらに明らかにするために試料表面から低分子量物質を除去し、その状態の撥水性をこれらの値と比べることにした。

6.3 低分子量物質の有無による撥水性への影響

6.3.1 試料及び実験方法

6.2 の実験で表面が低分子量物質のみの状態を作ることができ、その状態の撥水性と超音波洗浄後のシリコーンゴムの撥水性と比較した。その結果、低分子量物質の撥水性は初期状態のシリコーンゴムの撥水性より低いことがわかった。ここでは逆にシリコーンゴムから低分子量物質を除去し、表面が母材樹脂のみの状態の撥水性を調べ、比較と検討を行った。

試料には 6.2 の実験と比較をするために SIR(A)を用いた。第 2 章で行った低分子量物質の抽出の手順を利用して試料中に含まれる低分子量物質を除去した。ヘキサンには 100 時間浸漬し、その後ヘキサンを蒸発させるために空气中、室温において 24 時間乾燥した。その状態で接触角を測定し、試料表面の低分子量物質を除去した状態での接触角と表面自由エネルギーを調べ、6.2 の実験結果と比較した。

6.3.2 実験結果及び考察

図 6-3 に各表面状態における接触角を、図 6-4 に各表面状態における表面自由エネルギーをそれぞれ示す。尚、図中の横軸の状態はそれぞれ

- ・状態Ⅰ：試料表面が低分子量物質のみの状態
- ・状態Ⅱ：超音波洗浄後の表面の塵やゴミの影響を除いた自然状態
- ・状態Ⅲ：試料中から低分子量物質を除去した状態

であり、状態Ⅰは図 7-1、図 7-2 よりポリイミドに塗布した場合の値を用いた。

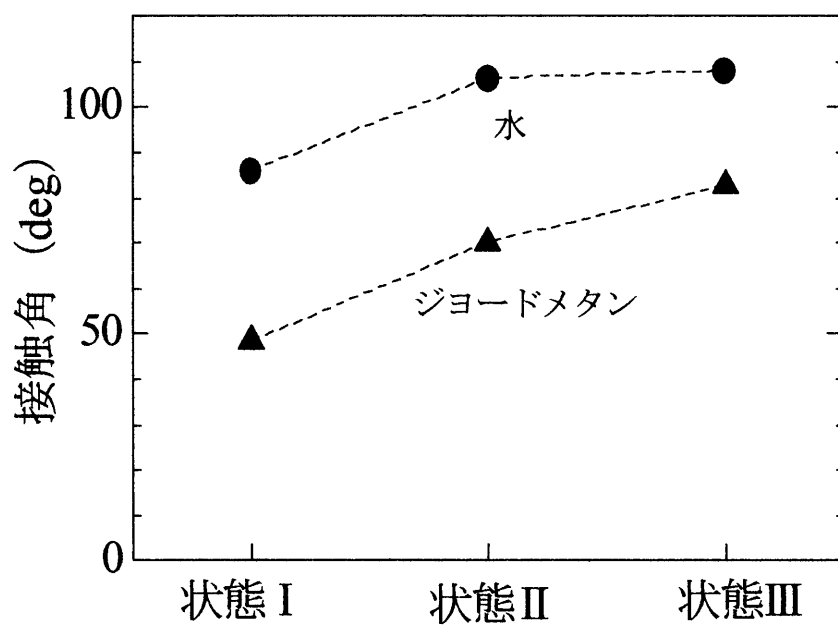


図 6-3 各表面状態における接触角の変化

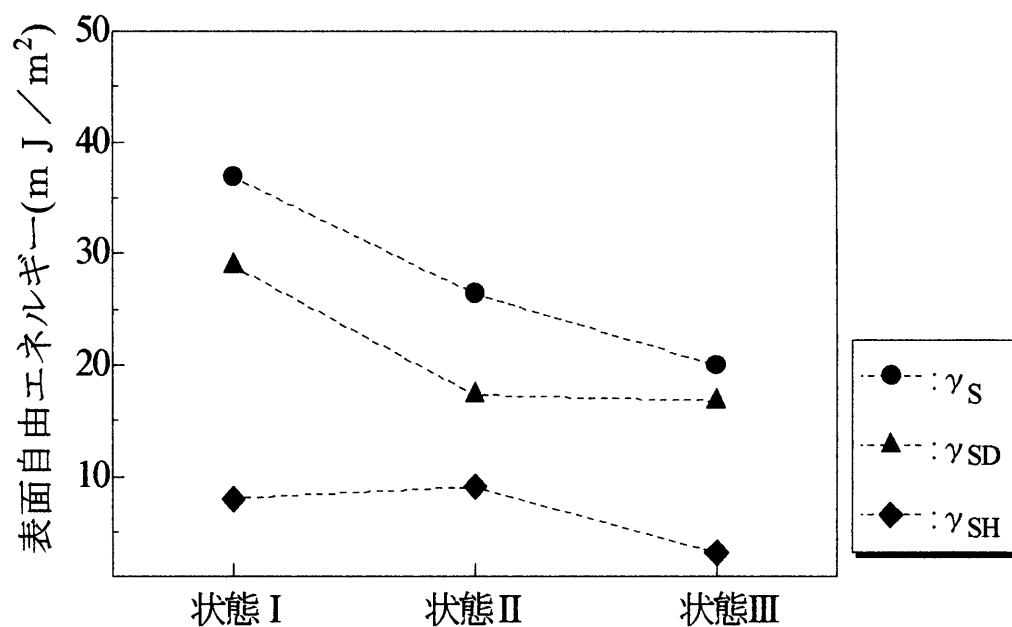


図 6-4 各表面状態における表面自由エネルギーの変化

図 6-3、図 6-4 より試料表面に占める母材樹脂の割合が大きくなるほど接触角は大きくなり、表面自由エネルギー γ_s は小さくなった。

図 6-3 の状態Ⅰと状態Ⅱの比較はさきほどの塗布実験の結果と重複するので省略する。状態Ⅱと状態Ⅲを比較すると状態Ⅱに比べ、状態Ⅲの接触角は大きい。これらの結果から最も標準的な状態である状態Ⅱの撥水性は表面が低分子量物質のみの状態Ⅰと表面が母材樹脂のみの状態Ⅲの間にあることがわかった。一般的に、シリコーンゴムの撥水性は、撥水性の回復という特徴から図 1-4 に示したように材料表面全体を低分子量物質が覆うことによって撥水性が維持されていると考えられている。しかし、この結果と SIR(A)自身に塗布した低分子量物質は内部にしみ込んでいくという塗布実験の結果から低分子量物質の拡散現象が終わる平衡状態においてシリコーンゴム表面は低分子量物質に覆われているのではなく、母材樹脂と低分子量物質が混在している状態にあると考えられる。低分子量物質の撥水性が母材樹脂の撥水性より低いという結果は、一般的に考えられている低分子量物質と母材樹脂の撥水性の関係とは全く逆である。本実験で用いた試料は表面のゴミを取り除いた状態で使用しているため、それが原因で自然状態の撥水性が高くなり、また低分子量物質を塗布した状態で接触角を測定した際に低分子量物質の層に埃などが付着したことによって、低分子量物質層の撥水性が低下した可能性もある。これらの要因によって状態Ⅰと状態Ⅱとの接触角の差が大きくなった可能性はあるが、何度も実験を繰り返し再現性は得られているため、低分子量物質を塗布してその撥水性を評価するという方法においては母材樹脂と低分子量物質の撥水性の関係は本実験の結果になると考えられる。

図 6-4 の状態Ⅰと状態Ⅱを比較すると表面自由エネルギーの極性成分 γ_{SH} は状態Ⅰ、状態Ⅱで変化していないのに対し、分散成分 γ_{SD} は状態Ⅰに比べ状態Ⅱでは大きく減少している。状態Ⅱと状態Ⅲにおいては分散成分 γ_{SD} にはあまり変化が見られないのに対し、状態Ⅲの極性成分 γ_{SH} は他の状態より大きく減少している。このことから低分子量物質は分散成分 γ_{SD} と極性成分 γ_{SH} が共に大きく、母材樹脂に比べて撥水性は低いといえる。そして低分子量物質の有無は分散成分 γ_{SD} と極性成分 γ_{SH} の両方に大きく関係していると考えられるが、状態Ⅱのような実用的な状態においては分散成分 γ_{SD} にはほとんど影響しないといえる。しかしながらそのような状態Ⅱにおいても極性成分 γ_{SH} に対する影響は大きい。低分子量物質は分子鎖が短いものを多く含むため末端部分の数が多く、その末端に双極子を形成しているような構造を持つ分子が存在している可能性がある。よって末端部分の数がこの極性成分 γ_{SH} への影響の原因であると考えたため、250℃で加熱処理した SIR(A)から抽出した低分子量物質をポリイミドに塗布したときの接触角と表面自由エネルギーの測定を試みたが、ジヨードメタンの接触角を測定した際に、滴下液に低分子量物質が溶け込み、接触角が変化した。また低分子量物質が溶け込んだことでジヨードメタンの表面自由エネルギーが変化し、250℃加熱後の低分子量物質の表面自由エネルギーを算出できず、図 6-3、図 6-4 の結果と比較できなかった。

6.4 まとめ

低分子量物質の塗布や除去を行い、それらの表面状態における接触角の測定結果及び表面自由エネルギーの算出結果から、次のことが考えられる。

- 1) ポリイミドやポリエチレン、テフロンという全く異なる撥水性を持つ材料にシリコーンゴムの低分子量物質を塗布するとこれらは全て同じ撥水性を示した。このことから塗布する材料に関わらず撥水性は表面に塗布した低分子量物質の撥水性を示すことがわかった。ただし、シリコーンゴムのように母材樹脂となる構造を含む材料に塗布した場合は拡散現象によって材料内部にしみ込んでいった。
- 2) 表面が低分子量物質のみの撥水性は超音波洗浄後の、いわば最も標準的なシリコーンゴムの場合と比べて低いことがわかった。またシリコーンゴムの表面で母材樹脂の占める割合が大きくなるほど撥水性は高くなり、最も標準的なシリコーンゴムの撥水性は表面が低分子量物質のみの状態と表面が母材樹脂のみの状態の間に入ることがわかった。このことからシリコーンゴムの表面は全て低分子量物質に覆われているわけではなく、母材樹脂と低分子量物質が混在している状態であると考えられる。
- 3) シリコーンゴムの表面で母材樹脂の占める割合が大きくなるほど撥水性は高くなった。特にシリコーンゴムに含まれる低分子量物質を除去した場合はその他の状態と比べ表面自由エネルギーの極性成分 γ_{SH} が低かった。よって低分子量物質の存在はこの γ_{SH} と密接な関係があり、加熱処理後の低分子量物質の塗布や第4章、第5章の実験結果から分子鎖の末端の数がこの γ_{SH} の増減の原因であると考え、250℃加熱後の低分子量物質の接触角および表面自由エネルギーを測定しようと試みたが、ジヨードメタン滴下の際に低分子量物質が滴下液中に溶け込んでしまい、接触角、滴下液の表面自由エネルギーが変化したため測定できなかった。

第7章 総括

外被材料にシリコーンゴム (SIR) やエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) などを用いたポリマーがいしは従来の磁器がいしに比べて軽量で、耐汚損特性に優れていることから今や北米を中心に世界的に使用されている。ポリマーがいしの撥水性の維持に寄与しているのがバルクからしみ出してくる低分子量物質であると考えられている。また、湿潤やドライバンドアークの発生により表面が劣化するという欠点もある。本研究では、がいしに用いられるシリコーンゴムの接触角の測定と表面自由エネルギーの算出による撥水性の評価および抽出した低分子量物質の分析を行うと共にシリコーンゴムを加熱処理した前後の撥水性や表面状態を比較することにより低分子量物質の振る舞いや母材樹脂との関係の面から撥水性に及ぼす影響について検討した。

本研究では2種類のシリコーンゴムSIR(A)とSIR(B)を用いた。SIR(A)には補強シリカが、SIR(B)には補強シリカと50wt%の水酸化アルミニウム (ATH) がそれぞれ充填されている。SIR(B)は実用的な配合に近いもので、SIR(A)はそれからATHを抜いたものである。

まず、ヘキサンへの浸漬により低分子量物質を抽出し、赤外分光法によってその主な部分の分子構造を測定した。その結果、2種類の試料から抽出した低分子量物質は同じものであり、母材樹脂とも似た分子構造であることがわかった。

次に、それぞれの試料を加熱処理し、加熱時間に対する重量変化と加熱前後での接触角を測定した。その結果、250℃の加熱によって試料の重量は減少し続けた。また、加熱によって水の接触角は減少し、ジヨードメタンの接触角は増加することがわかった。これらの接触角の値から算出した表面自由エネルギーを比較すると加熱によって表面自由エネルギーが減少し、極性成分の占める割合が増加した。加熱後の試料を赤外分光法、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) によって分析した結果、加熱によって低分子量物質の分子量の小さい成分が蒸発したことで、加熱によって酸化が生じたこと、母材樹脂にひびが生じたことがこの変化の原因であると考えられた。

次に、ポリイミドなどに低分子量物質を塗布すると、塗布した材料に関わらず同一の撥水性を示し、低分子量物質の撥水性を測定できた。この結果に加えて、シリコーンゴムから低分子量物質を除去した状態と初期の状態での接触角と表面自由エネルギーを比較した結果、低分子量物質は母材樹脂に比べ撥水性が低く、極性成分の占める割合が大きいことがわかった。ポリマーがいしは拡散現象に基づく低分子量物質のしみ出しにより、低分子量物質が表面全体を覆うことで撥水性を維持していると考えられている。しかし、この結果からポリマーがいし表面での平衡状態は、材料表面全体を低分子量物質が覆っているのではなく、低分子量物質と母材樹脂が混在している状態であると考えられた。

以上の結果は低分子量物質のしみ出しによる撥水性回復メカニズムの解明を助け、ポリマーがいしの発展に役立つと思われる。

< 発表論文 >

- ・ 「シリコーンゴムの表面自由エネルギーに及ぼす加熱の影響」
平成 17 年電気学会東海支部連合大会 O-146 (2005)
- ・ 「シリコーンゴムの撥水性に及ぼす低分子量物質の影響」
平成 19 年電気学会全国大会 2-017

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始適切な御指導と御鞭撻をいただいた三重大学教授工学博士 飯田和生先生に心から感謝いたします。

常日頃、数々の有益な御教示をいただいた三重大学助教授工学博士 齋藤寧先生並びに三重大学教授工学博士 平松和政先生、三重大学助教授工学博士 畑浩一先生、技術専門職員 堀田克則氏に深く感謝します。

また、本研究を手助けしていただいた平成 16 年度三重大学大学院工学研究科 博士前期課程修了生 鈴木克彦氏、平成 17 年度三重大学工学部 電気電子工学科 卒業生 室矢祐作氏に深く感謝いたします。

この研究室で研究を共にした平成 18 年度三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程修了生 中村達樹氏、山川陽平氏の今後の発展に期待しております。今年度、随時協力し、談話した三重大学 電気電子工学科 車載ネットワークシステム研究室のメンバーに感謝し、来年度からの活躍に期待しております。