<総 説>

(受理: 平成 19 年 9 月 6 日)

微粒子添加によるエポキシ樹脂強靱化のメカニズム
Toughening Mechanisms on Epoxy Resins
with Polymer Particles岸 肇*
Hajime KISHI

1. はじめに

分子間架橋により分子鎖のすべりを拘束している熱硬化性樹脂は、線状高分子が物理的に絡み合う熱可塑性樹脂に比較して耐溶剤性、耐熱性や耐クリープ性が優位にあり、その意味では構造材としての信頼性がある。しかしながら、架橋による分子運動拘束は分子鎖のすべり・塑性変形の抑制にもつながるため、外部エネルギー吸収能力を低下させ脆性破壊しやすい樹脂になりやすく、この点では信頼性に不安がある。そこで、架橋樹脂の特徴である耐候性を維持しつつ破壊靱性を向上させるべく、種々の改質検討がなされてきた。

本稿では接着剤や繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として構造用途に適用されているエポキシ樹脂を例にとり、微粒子分散型の改質を行った樹脂の強靱化メカニズムについて解説する。特に、改質剤種や樹脂/改質剤界面接着性を変えた場合の変形・破壊様式が顕微鏡的にどのように変化するかに着目し、靱性との関係について述べたい。

2. 材料の変形・破壊様式は与えられる応力場に
応じて変化する

改質剤添加によるエポキシ樹脂強靱化について述べる前に、まず未改質のエポキシ樹脂の破壊様式を見たい。図1はジアミノジフェニルスルホン (DDS) 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の靱性評価後の破断面 (予備き裂先端領域) である。図中の矢印は破壊進展方向を示す (以下、破断面もしくは試験片側面写真中に示す矢印も同様に破壊進展方向を示す)。破壊靱性値 K_{Ic} は $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、破断面に細かなラインは認められるものの全体に平滑

図1 ジアミノジフェニルスルホン (DDS) 硬化エポキシ樹脂硬化物の破断面

な脆性破壊様式を示している。一方、図2は DDS 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂について、1 軸圧縮試験を行い応力-歪曲線を描いたものである。引張荷重下や破壊靱性評価 (3 軸引張応力下) においてはマクロに見ると数%歪んだだけで脆性破壊してしまう高架橋密度エポキシ樹脂でさえ、圧縮荷重下においては降伏挙動を示し、数十%歪むまで破断せずに持ちこたえることがわかる。円柱状

岸 肇

略歴: 兵庫県立大学大学院工学研究科・准教授。工学博士。1986年京都大学大学院農学研究科林産工学専攻修士課程修了。同年東レ(株)入社。1993-1995年ミシガン大学工学部材料工学科客員研究員。2002年東レ(株)退社。同年姫路工業大学大学院工学研究科・助教授。2005年兵庫県立大学大学院工学研究科 (大学名変更)、現在に至る。
趣味: 合唱

* 兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学専攻
兵庫県姫路市書写 2167 〒671-2201
Himeji Institute of Technology, University of Hyogo
2167, shosha, Himeji-shi, Hyogo, 671-2201 Japan

試験片の破壊後のフラグメントを観察したものが図3である¹⁾。カップコーン型のフラグメントが残っている(図3a)のは、外部荷重は1軸圧縮であっても実際の破断は最大剪断応力成分が働く方向に生じたためと考えられる。その破断面(カップコーン表面)を拡大すると流動線(フローライン)状の塑性変形様式が観察できる(図3b)。分子鎖が

図2 ジアミノジフェニルスルホン (DDS) 硬化エポキシ樹脂の圧縮応力-歪み曲線

図3 (a) ジアミノジフェニルスルホン (DDS) 硬化エポキシ樹脂の圧縮破壊試験片¹⁾

図3 (b) 上記エポキシ樹脂圧縮破壊試験片破断面の拡大図¹⁾

高度に架橋されたエポキシ樹脂でさえ、与えられる応力場次第でこのように延性的にふるまい大塑性変形を生じることが興味深い。そして、こうした応力場変化による変形・破壊様式の変化を、次項に述べる強靱化手法は積極的に用いている。

3. 粒子空洞化や界面はく離による応力変化が樹脂の潜在的塑性変形能力を引き出す

コア-シェル型ゴム微粒子を添加したジシアンジアミド (DICY) 硬化エポキシ樹脂の破断面(き裂進展の初期領域にあたる“プロセスゾーン”)拡大像を図4に示した。未改質樹脂の K_{Ic} は $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であるが、ゴム微粒子 10phr 添加樹脂の K_{Ic} は $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に向上した。破断面に観察されるゴム微粒子は空洞化し、周りのエポキシ樹脂が大きく引き伸ばされており、破断面全体としての凹凸が著しい。ゴム添加エポキシ樹脂の強靱化メカニズムはこれまで液状エラストマー添加系を中心に数多く報告されている²⁻⁹⁾。検討された多くの例では、エラストマー相が球形ドメインを形成している。具体例を1つ引用する。図5はカルボキシル基末端ブタジエンニトリルゴム (CTBN) を添加した DDS 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂において、原料エポキシオリゴマーの分子量選択により架橋点間分子量を変化させ、破壊した樹脂試験片の側面を研磨して薄片化し、光学顕微鏡観察したものである⁶⁾。図5aはエポキシ樹脂の架橋点間分子量が 343 g/mol 、図5bはエポキシ樹脂の架橋点間分子量が 3600 g/mol の場合である。架橋点間分子量が小さい方(図5a)は粒子形状が真球状に近く、破壊表面(図5a:樹脂の上側の縁)が比較的平坦であり、塑性変形は限定的である。一方、架橋点間分子量が大きい方(図5b)は空洞化した粒子が周りの樹脂とともに大きく変形し楕円形状になっており、破壊表面(図5b:樹脂の上側の縁)も凹凸が大きく最終破壊に至るまでに顕著な塑性変形が生じたことがわかる。結果としての靱性(臨界ひずみエネルギー解放率 G_{Ic} にて表現)は、

図4 コア-シェルゴム微粒子添加エポキシ樹脂硬化物の破断面

図5 (a) CTBN 添加エポキシ樹脂硬化物の破壊試験片の側面観察像⁶⁾ (架橋点間分子量 343g/mol)

図5 (b) CTBN 添加エポキシ樹脂硬化物の破壊試験片の側面観察像⁶⁾ (架橋点間分子量 3600g/mol)

図6 架橋点間分子量と樹脂靱性 (臨界ひずみエネルギー解放率 G_{1c})⁶⁾

○: 未改質エポキシ樹脂,
◇: CTBN 添加 (10%) エポキシ樹脂

図6に示すように、架橋点間分子量が 3600 g/mol の場合は $11400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、著しい塑性変形を反映し強靱化されているが、架橋点間分子量が 343 g/mol の場合は $242 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ であってゴム添加による靱性向上は小さい (未改質樹脂の G_{1c} は $162 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$)。

強靱化メカニズムは、① 平面ひずみ状態にある分厚い試験片のき裂先端 (微小塑性域と弾性域の境界付近) には

図7 CTBN 変性エポキシ樹脂の強靱化メカニズム⁸⁾

(a) 未改質エポキシ: 平面ひずみ場では切り欠き先端に生じるすべり線 (塑性域) と弾性域の境界に 3 軸引張応力が働く。(b) CTBN 添加エポキシ: ゴム相が空洞化する前は、未改質エポキシと同様の 3 軸引張応力状態にある。(c) CTBN 添加エポキシ: ゴム相が空洞化すると、横方向の拘束が緩和される。ゴム相濃度が十分高い場合、平面応力状態となり、エポキシマトリックスが塑性変形する。

3 軸引張応力が生じ、強度の弱いエラストマー相 (微粒子) 内部がまず空洞化する (キャビテーション)。② 空洞は樹脂を引っ張り得ないため、空洞化前の 3 軸性はエラストマー相の空洞化によって弱まる。エラストマー添加量が十分多ければ、空洞化したエラストマー相近傍のエポキシ樹脂は全体として平面応力状態に変化する ③ こうした応力状態変化は材料の塑性変形を容易にするため、結果として粒子周りの樹脂が大きく塑性変形し多くのエネルギーを吸収し靱性が向上する (図7)⁸⁾ というものである。この強靱化メカニズムの重要点の 1 つは、エネルギー吸収を担う主体はエラストマー相 (微粒子) ではなくマトリックス樹脂自体であり、元来塑性変形能力の高いエポキシ樹脂であるほど (例えば、樹脂の架橋密度を下げるにつれ)、エラストマー相 (微粒子) のキャビテーションに誘発される塑性変形が著しくなり、靱性向上効果も高くなることである⁶⁾。

この考え方をより定量的に証明するために、筆者らは平面ひずみ下および平面応力下での樹脂の局所的塑性ひずみを定量化し比較した⁹⁾。用いたエポキシ樹脂組成は上記

Pearson ら⁶⁾の検討と同じ DDS 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂であり、硬化条件もまったく同じである。但し、樹脂中の局所ひずみを定量化するために、変形マーカーとして樹脂中に微量の真球状ポリマー微粒子（ナイロン微粒子）を混入させた。添加量は 0.5wt% という微量であり、エポキシ樹脂本来の変形挙動にはほとんど影響を与えない。ナイロン微粒子はエポキシに良分散し強固に接着して界面はく離しないため、元々真球状であった微粒子がマトリックスである樹脂の変形に伴って変形し楕円球になる様子を顕微鏡観察すれば、粒子周囲の樹脂の局所ひずみを視覚的に定量化できる。詳細は論文⁹⁾を参照いただきたいが、切り欠き付き平板引張試験片を用いると、応力集中とひずみ拘束により切り欠き底には多軸性の引張応力状態が生まれる。但し、試験片厚みを変えることにより応力状態は変化し、分厚いほど 3 軸性が強まる。また、同じ試験片の中でも切り欠き底からの距離が異なると応力状態は変わり、

3 軸性の違いによるひずみの変化も観察できる。

試験片厚さが十分薄い場合、1 軸引張荷重下において試験片に全断面降伏が生じるが、図 8 に (a) 架橋点間分子量 1050 g/mol, (b) 架橋点間分子量 3600 g/mol の両樹脂の切り欠き底近傍の光学顕微鏡観察像を示した⁹⁾。1 軸引張荷重下においては樹脂の架橋点間分子量増加（架橋密度低下）に伴い破断に至るまでに生じる塑性変形が増加したことが、変形マーカーとしての粒子形状から視覚的にわかる。一方、試験片厚さが十分厚ければ応力場は平面ひずみ条件となり、すべり線型の剪断変形（塑性域）が生じる¹⁰⁾。3 軸引張応力状態にあるすべり線場の先端付近（塑性域と弾性域の境界付近）を観察したところ、樹脂の架橋点間分子量によらず分散粒子は真球状に保たれていた。つまり、3 軸引張応力下では、低架橋密度エポキシ樹脂も高架橋密度エポキシ樹脂と同程度の塑性変形しか生じ得ないことを示している。定量化した樹脂塑性ひずみと架橋点間分子量の関係を図 9 に示した⁹⁾。同一樹脂で比較すると、1 軸引張応力（平面応力）下では 3 軸引張応力（平面ひずみ）下よりはるかに塑性ひずみが大きい。また、1 軸引張応力下では樹脂架橋密度が低いほど破壊に至るまでに生じる塑性ひずみが顕著に増加したが、3 軸引張応力下では架橋密度低下がひずみ増加にほとんどつながらない。さて、同様の手法を用いエラストマー（CTBN）変性エポキシ樹脂の破壊塑性ひずみを定量化したものが図 10 である⁹⁾。分厚い試験片を用いたにもかかわらずエラストマー変性により全般的に塑性ひずみは増加しており、特に力学拘束の弱い切り欠き底に近づくほど、架橋密度低下に伴う塑性ひずみ増加が著しい。エラストマー変性をした場合、マクロには分厚い試験片であっても、樹脂内部では力学拘束（3 軸性）の緩和がエラストマー相の空洞化によりもたらされ、あたかも薄い試験片に近い応力状態になった結果、塑性ひずみが増加したと考えられる。この架橋密度と塑性変形能力との関係は、Pearson らが示した架橋密度とエラストマー

図 8 エポキシ樹脂硬化物破壊試験片切り欠き底近傍の光学顕微鏡写真⁹⁾（微量分散させたナイロン微粒子の変形により、塑性ひずみを定量化）
(a) 架橋点間分子量 1050g/mol,
(b) 架橋点間分子量 3600g/mol

図 9 架橋点間分子量（架橋密度）の異なるエポキシ樹脂が破壊する時点での塑性ひずみに及ぼす応力状態の影響⁹⁾

図10 架橋点間分子量(架橋密度)の異なるCTBN変性エポキシ樹脂が破壊する時点での塑性ひずみ⁹⁾
(架橋点間分子量が小さいほど、また、切り欠き底からの距離が離れるほど、破壊時の塑性ひずみは小さい)

添加樹脂強硬化効果の関係(図6)⁶⁾とまったく同傾向である。エポキシ樹脂が元来有する塑性変形能力こそが、エラストマー添加による樹脂強硬化の大小を決定する“toughenability”であることを定量的に示すものである。また、エラストマー相(の空洞化)は、塑性変形に有利な応力状態(3軸性の緩和)を樹脂内部にもたらす1つの仕掛けである。

改質剤粒子の物性がエラストマー粒子とはまったく異なるガラス粒子添加系でも、樹脂自体の塑性変形能力を引き出す類似メカニズムによりエポキシ樹脂強硬化が可能であることが報告されている^{11,12)}。図11はn-ブチルトリメトキシシラン(nBS)カップリング剤で表面処理したガラス粒子を添加したビペリジン硬化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の破断面である¹²⁾。このシランカップリング剤はエポキシ樹脂との反応性がなく、破断面のガラス粒子表面は露出しており、樹脂/粒子界面接着性が乏しいために破壊進展時に界面はく離が生じたと思われる。K1cは $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、未添加樹脂のK1c $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ より顕著に向上していた。さらに興味深いのは、吸水処理によりK1cが $2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ にまで向上したことである。その破断面を図12に示した¹²⁾。樹脂/粒子界面はく離が顕著に認められるだけでなく、粒子周りの樹脂に塑性膨張変形が生じている。破壊試験片から薄切片を削りだし光学顕微鏡にて側面から観察したものが図13である¹²⁾。予備き裂先端箇所からき裂進行方向に向かって樹脂が偏光クロスニコル下にて複屈折を示し光っている。これは、破壊に伴い樹脂が塑性変形した結果、異方性が生まれた証拠である。

先に述べたエラストマー添加エポキシ樹脂の場合は、3軸引張応力下にてまずエラストマー相が空洞化したことにより局所的に3軸性が弱まり、結果として粒子周りの樹脂がせん断降伏・塑性変形した。ガラス粒子添加の場合は、樹脂/粒子界面のはく離が類似の応力状態変化をもたらす

図11 nBSカップリング処理ガラス粒子添加エポキシ樹脂の破断面¹²⁾

図12 nBSカップリング処理ガラス粒子添加エポキシ樹脂の吸水処理後の破断面¹²⁾

図13 nBSカップリング処理ガラス粒子添加樹脂の吸水処理後破壊試験片の側面観察像¹²⁾(クロスニコル下)

トリガーとして働き、結果として樹脂塑性変形を促進し強靱化をもたらしたと考えられる。言い換えると、樹脂/粒子間接着性の抑制が靱性向上効果を導いたことを示している。実際、アミノプロピルトリメトキシシラン (APS) カップリング剤表面処理によりガラス粒子とエポキシ樹脂との接着性を良好にすると、強靱化効果が減少し、塑性変形も限定的であったことが報告されている¹²⁾。同ガラス粒子添加樹脂について、ガラス粒子とエポキシ樹脂との界面接着性の差による破壊様式の変化が耐疲労性に影響を与えることも詳細に報告されており^{13,14)}、参照いただきたい。

エラストマー粒子添加による強靱化では添加量に応じ必然的に樹脂全体の剛性が低下するが、ガラス粒子 (剛直粒子) 添加の場合は樹脂全体の剛性はむしろ向上することが特徴である。但し、上記したガラス微粒子添加による強靱化効果の大小は、エラストマー添加の場合と同様に、マトリックスとなる樹脂自体が元来有する塑性変形能力を引き出す強靱化メカニズムであるため、樹脂組成にも大きく依存すると考えられる。同じ基本化学構造の樹脂を考えると、架橋密度低下により “toughenability” は向上するが、 T_g 、耐熱性が低下してしまう。したがって、このメカニズムによる強靱化と高耐熱性を両立させるためには、低架橋密度であってもなお高 T_g を与えるような、たとえば剛直あるいは高極性な樹脂基本骨格を選択する必要があると考えられる。

4. マトリックスとなる樹脂の塑性変形能力に頼らない強靱化メカニズム

ポリアミド 12 粒子の添加もエポキシ樹脂強靱化に役立つことが知られている¹⁵⁻¹⁷⁾ 図 14 は、DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に直径約 $5\mu\text{m}$ のポリアミド 12 粒子を 10phr 添加した樹脂についての破断面観察結果である。K1c は $1.6\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であるが、図 14 を見るとポリアミド粒子の中央部分が引き延ばされ、ちぎれていることがわかる。図 15 はポリアミド 12 粒子添加 DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂にてアルミ板を接着し、はく離応力により破壊させ、き裂進展の途中を側面から光学顕微鏡観察したものであるが、き裂進展中の破壊上下面をポリアミド粒子がブリッジングしていることがわかる¹⁶⁾。粒子ブリッジングによりき裂進展を抑制し、最終的には十分塑性変形した後に引きちぎられるといったプロセスにて外部エネルギーを吸収していると考えられる¹⁶⁾。この場合、エネルギー吸収を担っている主体はマトリックスとしてのエポキシ樹脂ではなく、添加されたポリアミド粒子である。したがって、先のエラストマー微粒子添加系とは異なり、強靱化効果を高めるためにマトリックス樹脂の架橋密度を低下させる必要はなく、樹脂の耐熱性を維持したまま強靱化可能なことが特徴である。

図 14 ポリアミド 12 粒子添加エポキシ樹脂硬化物の破断面

図 15 ポリアミド 12 粒子添加エポキシ樹脂接着層の側面観察像¹⁶⁾

こうした強靱化メカニズムの違いは、接着剤として用いた場合に接着層厚み依存性の差としても重要な意味を持つ。すなわち、被着体と界面はく離せず樹脂内凝集破壊が生じる場合、接着剤樹脂の靱性向上は、定性的にはいずれの改質手法を用いたとしてもはく離接着力向上につながるが、その向上程度が改質剤粒子種と接着層厚みによって異なる^{16,17)}。まず、接着層厚みが $30\mu\text{m}$ と比較的薄い場合である。ポリアミド 12 粒子添加樹脂では、樹脂靱性向上が剥離接着力向上に大きな効果があり、20phr 添加においてははく離接着力は約 $200\text{N}/25\text{mm}$ 幅に達した。これは、未改質樹脂の約 3 倍にも相当する。しかし、コア-シェルゴム粒子添加樹脂では樹脂靱性向上効果はポリアミド 12 粒子添加より顕著であるにもかかわらず、はく離接着力向上が約 $130\text{N}/25\text{mm}$ 幅にて頭打ちとなった (図 16)。いずれのはく離接着力試験片も樹脂単独 (靱性測定時) の場合と類似した破断面を示していたにもかかわらず、はく離接着力と樹脂靱性で改質剤添加効果の序列が逆転している¹⁶⁾。そこで、ゴム粒子添加樹脂とポリアミド 12 粒子添加樹脂について、バルク樹脂破壊靱性試験とはく離接着力試験における破壊メカニズムを比較考察したものを図 17 に示す¹⁷⁾。

図 16 接着剤樹脂靱性と剥離接着強さ（被着体：アルミニウム）の関係¹⁷⁾（強硬化手法によって接着層厚み依存性が異なる）

図 17 バルク樹脂強硬化手法別のはく離接着強さ向上メカニズム¹⁷⁾（強硬化手法によって被着体による変形拘束度が異なる）

既存のゴム微粒子添加技術は、進展クラック先端より前方の樹脂塑性変形によりエネルギー吸収を起こすと考えられる。そのため、樹脂塑性変形領域の厚みは接着層厚みを超えることができない。したがって、被着体による樹脂変形拘束（接着層厚み依存性）が強いと考えられる。一方、先の破面観察結果に示されるように、ポリアミド 12 粒子添加においては、進展クラック先端より後方で粒子ブリッジングが生じエネルギー吸収するメカニズムが主に働く。この場合、クラック先端より後方側では被着体（アルミニウム板）がめくり上げられるため、微粒子が引き伸ばされる変位量は元の接着層厚みより大きな変位幅まで許容される。つまり、ポリアミド 12 粒子添加系は、クラック後方のブリッジングによる強硬化であるゆえ、被着体による変形拘束（接着層厚み依存性）が小さく、顕著なはく離接着強さ向上をもたらしたと解釈できる。

実際、ゴム粒子添加系において接着層厚みを 100 μm まで増加させると、はく離接着強さが頭打ちとなるゴム添加量（樹脂靱性）は高濃度側（より高靱性側）へシフトし、到達はく離接着強さは約 170N/25mm 幅へと向上した（図 16）。一方、ポリアミド微粒子添加系は接着層厚みが 30 μm でも 100 μm でもはく離接着強さはほとんど変わらず 20phr 添加にて約 200N/25mm 幅の高はく離接着強さとなり、接着層厚み依存性が小さい（図 16）¹⁷⁾。

図 18 ポリアミド 12 粒子添加によるエポキシ樹脂せん断接着強さの変化¹⁶⁾

ちなみに、はく離接着強さとは負荷方向の異なる接着特性であるせん断接着強さについて、ポリアミド 12 粒子添加効果を評価した結果を図 18 に示す。ポリアミド 12 粒子の 15phr 以上の添加によりせん断接着強さも向上し、20phr 添加樹脂においては 40MPa もの高接着強さを示した¹⁶⁾。

上記したように、ポリマー粒子添加による破壊靱性向上メカニズムは、マトリックスとなるエポキシ樹脂の塑性変形能力に依存しておらず、ポリマー粒子自体の強靱性が用いられている。その意味でポリアミド 12 でなければならないということではなく、他のエンジニアリングプラスチックの微粒子でも同様の強硬化メカニズムが働く可能性は高い。また、前述のエラストマー粒子添加による強硬化メカニズムとは異なり、マトリックス樹脂の塑性変形能力に頼らない強硬化メカニズムであるため、高架橋密度・高耐熱性で塑性変形能力の乏しい樹脂を強硬化できるという意味で、汎用性のある技術といえる。但し、ブリッジングメカニズムが働くためには、粒子／樹脂間の良好な界面接着性は必須要素となるので、界面接着の観点からポリマー素材の組み合わせへの制約はある。また、詳細は論文を参照いただきたいが、ポリマー素材の弾性率がマトリックス樹脂の弾性率より小さい方が、ポリマー粒子が適度な応力集中点としてクラックを誘導し、ブリッジング剤としてのポリマー粒子の利用効率を高めると考えられる¹⁷⁾。粒子素材ポリマー自体の靱性と、エポキシ樹脂靱性改質剤として用いた場合ははく離接着強さの関係についても、定量的な考察がなされている¹⁷⁾。

以上、改質剤粒子種や樹脂／改質剤粒子界面接着性の違いにより、エポキシ樹脂の破壊靱性や接着強さが変化するメカニズムを解説した。取り上げた例は、これまで多くの研究者により為されてきた膨大な強硬化検討の一部に過ぎないが、変形・破壊様式を詳細に観察し帰納的に考察して体系化することが、種々の技術の適切な用法と限界を理解するために重要である。

引用文献

- 1) H. Kishi, Y-B. Shi, J. Huang and A. F. Yee, *J. of Mater. Sci.*, **32**, 761 (1997)
- 2) A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod and D. L. Hunston, *Polymer* **24**, 1341 (1983)
- 3) A. J. Kinloch and D. L. Hunston, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 909 (1986)
- 4) A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.* **21**, 2462 (1986)
- 5) R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.* **21**, 2475 (1986)
- 6) R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.* **24**, 2571 (1989)
- 7) H-J. Sue and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.* **24**, 1447 (1989)
- 8) A. F. Yee, D. Li and X. Li, *J. Mater. Sci.* **28**, 6392 (1993)
- 9) H. Kishi, Y-B. Shi, J. Huang and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3479 (1998)
- 10) 成澤郁夫, “プラスチックの耐衝撃性”, (シグマ出版), pp. 40-44 (1994)
- 11) T. Kawaguchi and R. A. Pearson, *Polymer* **44**, 4229 (2003)
- 12) T. Kawaguchi and R. A. Pearson, *Polymer* **44**, 4239 (2003)
- 13) T. Kawaguchi and R. A. Pearson, *Comp. Sci. Technol.*, **64**, 1981 (2004)
- 14) T. Kawaguchi and R. A. Pearson, *Comp. Sci. Technol.*, **64**, 1991 (2004)
- 15) B. Cardwell and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.* **33**, 5473 (1998)
- 16) 岸 肇, 植澤和彦, 松田 聡, 村上 惇, 日本接着学会誌, **40**, 5, 177 (2004)
- 17) H. Kishi, K. Uesawa, S. Matsuda and A. Murakami, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **19**, 15, 1277 (2005)