構造を異にする硬化剤で硬化した エポキシ樹脂の接着疲労挙動*

新 保 正 樹** 越 智 光 一*** 小 西 康 雄***

Fatigue Behavior of Epoxide Resin Cured with Aliphatic Dicarboxylic Acids

by

Masaki SHIMBO, Mitsukazu OCHI and Yasuo KONISHI

(Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

Fatigue behaviors of structural adhesives composed of epoxide resin and aliphatic α , ω -dicarboxylic acids $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$ ($p=2, 4, 8$ or 10) were investigated by analyzing the results of fatigue test and bulk properties of the systems.

The fatigue strength and maximum value of damping increased with increasing p . The glass transition temperature, tensile strength, shear adhesive strength by tension, shear modulus and crosslinking density decreased with increasing p .

On the basis of the above observations, improvement of fatigue strength was explained by considering low restriction of segmental motions, high relaxational ability, transformation of mechanical stress to heat and flexible structure of the cured system.

A good correlation of fatigue strength with crosslinking density or area of $\tan \delta$ curve was found to exist. (Received Sep. 28, 1978)

キー・ワード：疲労挙動，エポキシ樹脂，脂肪族 α , ω -ジカルボン酸，緩和能力，橋かけ密度

1 緒 言

エポキシ樹脂の接着疲労に関しては応用面に関連した研究が多く、その疲労の機構を論じたものは少ない^{1)~6)}。ことにその疲労機構と動力学的性質との関係を論じたものは見当たらない。

本報ではメチレン鎖数を異にする脂肪族 α , ω -ジカルボン酸によって、エポキシ樹脂を硬化した系の接着疲労挙動をしらべ、硬化剤の構造や硬化物の動力学的性質がその疲労挙動にどのように影響を与えるかを検討した。また必要に応じ同様な構造差をもつ α , ω -ジアミンで硬化した系の挙動と比較し、エステル結合とイミノ結合をもつ硬化系の疲労挙動の差を検討し、その疲労挙動の機構を明らかにしようとした⁸⁾。これらのほか接着疲労における破壊面の観察もまだ充分といえないので、この角度からの検討も行なった。

2 実 験

試料にはビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ当量 195 ± 5 ，分子量 380，繰返し数 $n=0.1$ ，

Epikote 828，以下エポキシ樹脂と記載）と，一般式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$ で示される脂肪族 α , ω -ジカルボン酸，即ちコハク酸 ($p=2$)，アジピン酸 ($p=4$)，セバシン酸 ($p=8$)，およびデカンジカルボン酸 ($p=10$) を用いた。

また必要に応じて一般式 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{NH}_2$ で示される脂肪族 α , ω -ジアミン，即ちエチレンジアミン ($m'=2$, EDA)，ヘキサメチレンジアミン ($m'=6$, HMDA)，デカメチレンジアミン ($m'=10$, DMDA)，およびドデカメチレンジアミン ($m'=12$, DDMA) 硬化物とも比較した。これらの樹脂および硬化剤の構造、メチレン鎖の繰返し数（ジカルボン酸では p ，ジアミンでは m' で示す）、配合比および硬化条件を Table I に示した。

被着体には鋼板 ($3 \times 60 \times 25$ mm，新日鉄 SS-41) を 240 番のサンドペーパーで研磨し，上記の樹脂と硬化剤からなる系で接着した。硬化条件は図または表中に示した。硬化時の圧縮にはバネ付クランプを用い， 35 kg/cm^2 の圧力下で硬化を行った。

この条件で試料が完全に硬化しているか否かを確かめるため， 180°C -10時間 および 180°C -16時間の硬化

* 原稿受理 昭和53年9月28日

** 正 会 員 関西大学工学部 吹田市千里山東

*** 関西大学工学部 吹田市千里山東

Table I. Epoxide resin and curing agents.

Epoxide resin: Epoxide value 195 ± 5 , Mol. wt. 380, $n=0.1$
(Epikote 828)

Curing agents	Number of methylene linkages (m' or p)	Curing agents added (phr)
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$		
Succinic acid	2	31
Adipic acid	4	38
Sebacic acid	8	53
Decanedicarboxylic acid	10	61
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{NH}_2$		
Ethylene diamine	2	8
Hexamethylene diamine	6	15
Decamethylene diamine	10	23
Dodecamethylene diamine	12	26

Curing condition

Aliphatic dicarboxylic acid: 180°C , 10 hr

Aliphatic diamine: 80°C , 4 hr/ 180°C , 4 hr

を行った試料と比較した。その結果引張せん断接着強度は後者では僅かに上昇するが、同時に変色が始まり劣化が始まるので、表中の条件で硬化は停止したものとみなした。

エポキシ基反応率は滴定による既述の方法により測定した。^{9)~11)}

疲労試験は定ひずみの繰返し曲げ疲労試験機（東洋精機）により、ASTM 規格 D 671-63 T A 法に準じ、毎分 1800 サイクルの両振片持ち曲げ疲労試験を行った。接着部にかかる応力 S は次式で求めた。¹²⁾

$$S = 5pl/bm^2$$

ただし、 p は試料の自由端にかかる外力 (kg) で本実験では 1.1~5.6 kg とした。 l は接着部の端から自由端まで距離 (cm)、 b は接着部の幅 (cm)、 m は接着部の重なり (cm) である。この実験に使用した試験片の形状を Fig. 1 に示す。

動力学的性質はねじれ振子型粘弾性測定装置（レスカ）を用い、測定温度 -170°C ~ 150°C 、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{mm}$ 、周波数 0.3~3 Hz で測定した。¹⁰⁾¹¹⁾

破壊エネルギーはインストロン型引張試験機により、ASTMD 1822-61 T に準じクロスヘッド速度 500 mm/min の引張衝撃試験を行い、その応力ひずみ曲線の面積から算出した。

引張試験も同一試験機により ASTM 規格 D 1708-59 T に準じクロスヘッド速度 10 mm/min で測定し

Fig. 1. Test specimen for fatigue test.

た。引張せん断接着試験も同一試験機により、ASTM 規格 D 1002-69 T に準じ、クロスヘッド速度 50 mm/min で測定した。⁸⁾¹³⁾

破断面の電子顕微鏡観察には試料断面に約 200 Å の厚さに Au をスパッターコーティングし、走査型電子顕微鏡 (JSM 35, 日本電子) をもちいた。

この疲労試験では EDA 硬化物を高応力で試験した場合を除きすべての試験片が凝集破壊を示した。即ち破壊は接着界面では起らず、接着剤層で破壊した。したがってその疲労挙動は硬化エポキシ樹脂の固体物性に関連をもつはずである。この見地から同一樹脂を同一硬化剤で硬化した系の固体物性と比較検討を行うこととした。

3 結果と考察

3・1 メチレン鎖の長さを異にするジカルボン酸硬化物の接着疲労挙動

メチレン鎖数 p を異にする 脂肪族 α , ω -ジカルボ

Fig. 2. Stress vs. cycles to failure of cured epoxide resins.

ン酸とエポキシ樹脂で接着した鋼板の接着疲労挙動を Fig. 2 に示した。

図のごとく、 p の大きいものほど疲労強度は大きく、 p の減少とともに疲労強度は低下する。この場合 $p=2\sim4$ の場合と $p=8\sim10$ の場合の挙動に若干の差が現れるのは、エポキシ基反応率（以下反応率と記載）の差の影響と考えられる。

即ちエポキシ樹脂をメチレン鎖数を異にする脂肪族 α 、 ω -ジカルボン酸で硬化した系の接着疲労挙動では p が決定的な影響を及ぼすが、反応率の影響がこれに加わるものと考えられる。

3・2 硬化系の動力学的性質

メチレン鎖数 p を異にするジカルボン酸硬化系の動力学的性質を Fig. 3 に示した。

図のごとく p の小さいものの硬化物はガラス転移温度 T_g が高く、 p の増加にともなって T_g は規則的に低下する。また p の小さいものの硬化物はガラス状態領域でもゴム状態領域でもせん断弾性率 G の値は大きく、

Curing agents	HOOC-(CH ₂) _p -COOH	Conversion of epoxide group (%)
○ : Succinic acid	(p= 2)	97
◐ : Adipic acid	(p= 4)	95
○ : Sebacic acid	(p= 8)	83
● : Decanedicarboxylic acid	(p=10)	80

Fig. 3. Dynamic mechanical properties of cured epoxide resins.

p の増大に伴って両領域の G は規則的に低下する。これはジカルボン酸のメチレン鎖の短いものの硬化物ほど反応率は高く、橋かけ密度も高くなり (Table II), 分子鎖の運動が拘束されるためと考えられる。

Fig. 3 の減衰の温度分散曲線から、 $40^{\circ}\sim140^{\circ}\text{C}$ 領域に α 分散、 $-90^{\circ}\sim-50^{\circ}\text{C}$ 領域に β 分散、 -150°C 付近に γ 分散がみられる。この測定周波数は既述のごとく 3 Hz 以下であるから、 α 分散の極大値の現れる温度は T_g とみなすことができる。したがってジカルボン酸のメチレン鎖の短いものの硬化物ほど T_g は高くなるといえる。

β 分散については p の小さいものの硬化物ほどそのピークは高温側にシフトする。これに対して γ 分散は p が $2\sim4$ のものでは認め難く、 p が $8\sim10$ となってはじめて明らかに現れる。これは既報のごとく γ 分散が 6 個以上のメチレン鎖の運動によるためと考えられる。

以上の動力学的測定からメチレン鎖の短いジカルボン酸を用いた硬化物ほど T_g は高く、減衰の極大値 $\tan \delta_{\max}$ は小さく、反応率は高い。したがって硬化剤のメチレン鎖の短いものを用いたものの硬化物ほど分子鎖拘束力の強いリジッドな硬化物を与える。逆にメチレン鎖の長いものを用いた硬化物ほど T_g は低く、フレキシブルな硬化物を与え、疲労強度が上昇するといえよう。

このような傾向を詳しく調べるために Table II には同じエポキシ樹脂をジカルボン酸で硬化したものの諸性質を示した。

表のごとくメチレン鎖数の増加によって引張せん断接着強度、引張強さ、橋かけ密度 ν および T_g いずれも減少もしくは低下する。逆に p の増加に伴って疲労強度、伸びおよび減衰の極大値いずれもが増加した。しかもこの関係は反応率に差がありながら同一の傾向を示した。

即ち、 p の大きいジカルボン酸で硬化した系の疲労強度の上昇は、これら硬化物の T_g が低く、橋かけ密度は低く、減衰の大きいフレキシブルな硬化物を与え、外部エネルギーをより多く熱として散逸し、大きな緩和能力をもつためと考えられる。

Table II. Some properties of epoxide resins cured with aliphatic dicarboxylic acids.

Curing agents	Conversion of epoxide group (%)	Fatigue strength (kg/cm ²)	Fracture energy (kg-cm/cm ²)	Shear adhesive strength by tension (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)	$\nu \times 10^3$ (mole/cm ³)	T_g (°C)	Tan $\delta_{\max}$
Succinic acid	97	9.9	215	103	714	13.2	2.59	97	0.46
Adipic acid	95	10.8	145	132	635	5.1	2.48	75	0.84
Sebacic acid	83	12.0	135	104	425	11.6	1.54	50	1.00
Decanedicarboxylic acid	80	12.8	101	84	290	101	1.52	40	1.20

Fig. 4. Fatigue strength vs. number of methylene linkages of curing agents.

3・3 ジカルボン酸硬化系とジアミン硬化系の比較

前節までにジカルボン酸のメチレン鎖数の長いものをもちいた硬化物ほど疲労強度が大きく、そのほか多くの性質がこれと関連して変化することを示した。

これらの関係を更に詳しく調べるためにメチレン鎖数 p の異なるジカルボン酸とメチレン鎖数 m' の異なるジアミン硬化物の疲労強度をメチレン鎖数に対してプロットして Fig. 4 に示した。

図のごとく硬化剤のメチレン鎖数の増加に伴ってジカルボン酸硬化物もジアミン硬化物ともに疲労強度は直線的に上昇している。

この場合メチレン鎖数が2の場合はジカルボン酸もジアミン硬化物も反応率はほぼ同程度 (Fig. 4) でありながら、ジカルボン酸硬化物のほうがジアミン硬化物よりもはるかに高い疲労強度を示す。

この事実はジカルボン酸とエポキシ基の反応によって生じた回転容易なエステル結合が酸硬化系の疲労強度を上昇させると見てよいであろう。

Fig. 5 にはジカルボン酸硬化物とジアミン硬化物のメチレン鎖数と T_g の関係を示した。

両者ともメチレン鎖数と T_g の間にはほぼ直線関係が認められる。またジカルボン酸硬化物はメチレン鎖数が同一ならばジアミン硬化物よりも T_g は約40℃低い。

Fig. 3 のゴム状平坦部の値にゴム弾性理論式を適用して橋かけ密度 ν を求め、 T_g と ν の関係を Fig. 6 に示した。

Fig. 5. T_g of cured resins vs. number of methylene linkages of curing agents.

Fig. 6. T_g vs. ν of cured epoxide resins.

Fig. 6 では一部のプロットが近接しているから導き得る結論には限界があるが、一般に ν が増加すればジカルボン酸硬化物もジアミン硬化物ともに T_g は上昇し、ジカルボン酸硬化物はジアミン硬化物よりもかなり低い T_g を示すといえる。これはジカルボン酸硬化物がその主鎖や橋かけ鎖に回転容易なエステル結合をもつためであろう。

筆者らはビスフェノール型エポキシ樹脂のジアミノジフェニルメタン硬化物およびポリエチレンポリアミ

ン硬化物¹⁶⁾について、 T_g と ν の間に直線関係が成立することを認めた。したがって Fig. 6 も T_g と ν の間に直線関係が成立つと見てよいであろう。

Fig. 7 には疲労強度と ν の関係を示した。

この図も一部のプロットが近接しているので導き得る結論には限界があるが、ジカルボン酸およびジアミン硬化物の双方について、 ν の小さいものが疲労強度は大きくなると見てよいであろう。さらに ν が同一ならばジカルボン酸硬化物の方がジアミン硬化物よりも

Fig. 7. Fatigue strength vs. ν of cured epoxide resins.

Fig. 8. Fatigue strength vs. area of $\tan \delta$ curves of cured epoxide resins.

疲労強度はかなり大きい。

ジカルボン酸硬化物が同一橋かけ密度ならばジアミン硬化物よりも疲労強度が大きいのは、その主鎖や網目鎖中の回転容易なエステル結合のためと考えられる。

Fig. 8 には減衰曲線の α ピークの囲む面積比と疲労強度を示した。

図のごとくこの面積が大きいものほど疲労強度は大きく、かつジカルボン酸硬化物はジアミン硬化物よりも疲労強度が大きい。

この α ピークの囲む面積はその硬化物の内部粘性の大きさを示し、定ひずみ応力を与えられたときの発熱の大きさと関係する。またこの面積の大きいものほど系の緩和能力は大きいはずである。したがって疲労強度は硬化物の内部粘性・力学的エネルギーの熱への散逸もしくは緩和能力に依存すると考えてよいであろう。

これらの結果を総括すると、エステル結合のごとき回転容易な主鎖または網目鎖をもつ硬化物は外部からの力学的エネルギーをより多く熱として散逸し、緩和能力も大きいために疲労強度も大きくなると考えられる。

3・4 破壊面の電子顕微鏡観察

Fig. 9 にはジカルボン酸およびジアミン硬化系の 10^5 サイクルにおける破壊面を示した。

アジピン酸 (Fig. 9 (a)) およびデカンジカルボン酸硬化系 (Fig. 9 (b)) いずれも、破壊面は鱗片状または波状の起状を示し、接着剤層が極めて粘性を富む状態で破壊されていることを示す。

これに対してエチレンジアミン硬化物 (Fig. 9 (c)) は明らかにガラス状破壊であり、デカメチレンジアミン硬化物は塑性をもつぜい性破壊といえるが上記ジカルボン酸硬化物 (Fig. 9 (a), (b)) のごとき粘性に富む状態には程遠い。

以上の電子顕微鏡観察の結果も既述のジカルボン酸硬化系の粘性に富む物性をよく裏書きする。これに対してジアミン硬化系ではそのメチレン鎖の短い場合 ($m'=2$, Fig. 9 (c)) は明らかにガラス状破壊であり、メチレン鎖が長くなればその破壊状況は塑性をもつぜい性破壊としかいえない。

4 結 論

ビスフェノール型エポキシ樹脂とメチレン鎖の長さを異にする4種の脂肪族ジカルボン酸で銅板を接着し、その疲労挙動と硬化物の性質を比較し、接着疲労の機構を明らかにしようとした。

その結果次のごとき結論と推論を導いてよいであろう。

(1) ジカルボン酸のメチレン鎖が2～10の範囲では、メチレン鎖の長いものをもちいた硬化物ほど疲労強度は大きく、減衰の極大値も破壊エネルギーも大きい。

(a) Adipic acid ($p=4$)
 Stress : 9.87 kg/cm^2
 Cycles to failure : 3.25×10^5
 Magnification : $\times 5000$

(b) Decanedicarboxylic acid ($p=10$)
 Stress : 13.7 kg/cm^2
 Cycles to failure : 1.32×10^5
 Magnification : $\times 5000$

Epoxide resin: Bisphenol A DGE ($n=0.1$, Epikote 828)

Fig. 9 (a), (b). SEM of fracture surfaces of epoxide resin cured with dicarboxylic acids.

(c) Ethylene diamine ($m'=2$)
 Stress : 7.1 kg/cm^2
 Cycles to failure : 8.4×10^5
 Magnification : $\times 5000$
 (glassy failure)

(d) Dodecamethylene diamine ($m'=10$)
 Stress : 10.2 kg/cm^2
 Cycles to failure : 1.58×10^5
 Magnification : $\times 5000$
 (cohesive failure)

Epoxide resin: Bisphenol A DGE ($n=0.1$, Epikote 828)

Fig. 9 (c), (d). SEM of fracture surfaces of epoxide resin cured with diamines.

これに対して引張強さ, 引張せん断接着強度, ガラス転移温度, 橋かけ密度または反応率などはいずれもメチレン鎖の増加とともに低下または減少している。

即ちジカルボン酸のメチレン鎖の長いものを用いた硬化物ほど反応率や橋かけ密度が低く, ガラス転移温度も低い。これに伴って分子鎖の拘束力は低下してフレキシブルな硬化物を与え, 外部からの力学的エネルギーを熱として散逸しやすく, 緩和能力も大きいため疲労強度が上昇するものと考えられる。

(2) ジカルボン酸硬化物とジアミン硬化物とを比較すると, 同一の橋かけ密度, 反応率もしくは同一メチレン鎖数という条件でジカルボン酸硬化物の方が疲労強度は大きく, ガラス転移温度は低く, 破壊エネルギーは大きい。

この理由はジカルボン酸硬化物が主鎖および橋かけ鎖に回転容易なエステル結合をもち, 硬化物はフレキシブルで緩和能力が大きいためと考えられる。

(3) 以上の実験によりビスフェノール型エポキシ樹脂の接着疲労強度を向上させるには, アミン硬化剤よりも酸硬化剤の方が望ましく, そのメチレン鎖の長いものを用うべきことが示された。

また接着疲労強度の向上に対する一般則としては, 硬化系の橋かけ網目はあらく, 橋かけ間距離も大きく, 分子鎖セグメントの運動性に富む分子構造が相応しいといえよう。

これらの全過程を通じて硬化剤のメチレン鎖数は硬化系のガラス転移温度と疲労強度を支配し, 疲労強度と橋かけ密度および疲労強度と減衰曲線の囲む面積と

の間には相関が認められた。

参 考 文 献

- 1) Grious, G. C., J. Appl. Polym. Symp., **19**, 163 (1972).
- 2) Brootman, L. J., S. K. Jaggar, Proc. Conf. Reinf. Plast./Compos. Div. Soc. Plast. Ind., **27**, 9B(1972).
- 3) Murphy, M. C., and J. O. Outwater, Ann. Conf. Soc. Plast. Ind., Reinf. Plast./Compos. Div., **26**, 10A (1970).
- 4) Yasouskii, S. R., and A. S. Freidin, Vestn. Mashinostr., **48** (7), 51 (1968).
- 5) Ulrich, D., Kaut. Gummi. Kunst., **20**, (11), 659 (1969).
- 6) Taniguchi, R., I. Motoki, and F. Tokimitsu, Kogyo Kagaku Zasshi, **67** (11), 1944 (1964).
- 7) 新保正樹, 越智光一, 小西康雄, 日本接着協会誌, **13** (5), 162 (1977).
- 8) Wilcox, R. C., and W. A. Jemian, Polym. Eng. Sci., **13** (1), 40 (1973).
- 9) Bell, J. P., J. Polym. Sci. Part. A-2, **6**, 417(1970).
- 10) 越智光一, 田中裕子, 新保正樹, 日化, 1600 (1975).
- 11) 越智光一, 新保正樹, 日化, 1004 (1976).
- 12) 山口章三郎, 天野晋武, 石井博之, 西田 勉, 工学院大学研究報告, **29**, 75 (1971).
- 13) 越智光一, 新保正樹, 高分子化学, **28**, 982 (1971).
- 14) Babayevsky, P. G., and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2067 (1973).
- 15) 新保正樹, 岩越真佐夫, 越智光一, 日本接着協会誌, **10** (4), 161 (1974).
- 16) 越智光一, 岩越真佐夫, 新保正樹, 日本接着協会誌, **10** (6), 266 (1974).