ゴム変性エポキシ樹脂の相分離構造と機械的性質[†]

村上 惇* 松下 裕 臣**
吉 識 忠 継** 新 保 正 樹***

Phase Separated Structure and Mechanical Properties of Rubber-Modified Epoxy Resins

by

Atsushi MURAKAMI*, Hiroomi MATSUSHITA**, Tadatsugu YOSHIKI**
and Masaki SHIMBO***

The morphology of phase-separation and the mechanical properties of amine cured rubber-modified epoxy resins were investigated.

The results of the dynamic mechanical properties and the microscopic observations indicated that the epoxy-rich matrix phase was plasticized by the dissolved rubber and the rubber-rich domains were dispersed homogeneously in the epoxy-rich matrix.

The rubber-modification of epoxy resins enhanced the fracture toughness against crack initiation and caused the crack arrest. The size of the plastic-deformed region at the crack tip was correlated well with the fracture toughness against crack initiation according to Dugdal's equation.

From the fatigue crack propagation (FCP) tests at a low frequency it has been shown that the presence of rubber domains introduces the interfacial debonding between the domain and the matrix as the result of stress response, which promotes the FCP at the low stress intensity factor range.

キー・ワード：ゴム変性エポキシ樹脂，相分離形態，破壊じん性，疲労き裂伝ば，界面はく離

1 結 言

熱可塑性樹脂のゴム変性による耐衝撃性への効果については古くから検討され^{1,2)}、ゴム補強機構^{3,4)}、最適ゴム粒子径が明らかになり⁵⁾、優れた機械的性質をもつ HI PS, ABS 樹脂が開発されている。

最近、エポキシ樹脂においてもじん性および耐衝撃性を高めるために末端にカルボキシル基をもつアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN) による変性が考案され^{6,7)}、ゴム分散形態と機械的性質の関係^{8)~12)}、ゴム補強機構等^{13,14)}について種々検討されている。

しかし、ゴム変性エポキシ樹脂を接着剤や複合材の母材として工業的に応用するための、材料特性に関する知見は十分でない。

そこで本報ではビスフェノール型エポキシ樹脂を低分子量の液状 CTBN で変性し、変性に伴う硬化物の構造、破壊じん性、疲労き裂伝ば (FCP) 速度の変化について検討を加え、ゴム変性エポキシ樹脂の相分離形態と破壊および疲労挙動の関係を明らかにしようとした。

2 実 験

試料には、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (Epikote

828) と、Table I に示す、末端にカルボキシル基をもつアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN) との混合物を硬化したものをを用いた。試料調製方法は、先ずエポキシ樹脂100部 (重量) と CTBN 80 部 (重量) の混合物をテトラ-*n*-ブチルアンモニウムヨードを触媒として 150℃で1時間、前反応させた。触媒の量はゴム100部 (重量) に対して1部 (重量) の触媒を用いた。前反応させた混合物は透明になり、CTBN がエポキシ樹脂に完全に相容することを示した。前反

Table I. Chemical structure and properties of CTBN rubber.

CTBN 1300×13	
$\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\right)_x-\left(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\right)_y-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	
$x=14,$	$y=17, \quad z=2$
Acrylonitrile content (%)	27
Molecular weight	3 400
Viscosity brookfield at 27°C (cp)	625 000
Functionality	1.85
Specific gravity at 25°C	0.960
Glass transition temperature (°C)	-30

[†] 原稿受理 昭和60年1月14日 Received Jan. 14, 1985

* 正 会 員 姫路工業大学 姫路市書写, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji

** 姫路工業大学 姫路市書写, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji

*** 正 会 員 関西大学工学部 吹田市千里山, Faculty of Engineering, Kansai University, Senriyama, Suita

応させた混合物にエポキシ樹脂の所定量と、全エポキシ樹脂のエポキシ基と当量の4, 4'-ジアミノジフェニールメタン (DDM) を加え、80℃で2時間、180℃で6時間硬化したものを実験試料とした。各硬化物のゴム含量は0, 5, 10, 15, 20, 30, 45重量%とした。

動力学の性質は強制振動型粘弾性測定装置を用い、測定温度範囲-120~220℃、周波数10 Hzで測定した。静曲げ試験は四点曲げ法で行った。

破壊じん性試験は Fig. 1 (a)に示す DCB 試験片をインストロン型引張試験機でクロスヘッド速度 0.5 mm/min, 25℃の空气中で引張ることによって行った。

Fig. 1. Shape and dimension of test specimens; (a) double cantilever beam specimen for the fracture toughness test, (b) compact tensile specimen for the fatigue crack propagation test.

破壊じん性 K_{Ic} は、 $K_{Ic} = (Pa/d^{3/2}b^{1/2}w^{1/2})$ (3.467 + 2.315d/a) より求めた。ただし P は荷重、 a はき裂長さ、 dbw は試験片寸法である。ひずみエネルギー解放率 (破壊エネルギー) G_c は、 $G_c = (K_{Ic}^2/E)(1-\nu^2)$ より求めた。ただし E は弾性率、 ν はポアソン比である。

疲労き裂伝ば試験は Fig. 1 (b)に示す CT 試験片を用い三角波の一定繰返し荷重のもとで、繰返し速度15 cycle/min, 25℃空气中で行った。応力拡大係数変動幅 $\Delta K = (\Delta P/\sqrt{a}/BW)Y(a/W)$ より求めた。ここに、 $Y(a/W) = 29.6 - 185.5(a/W) + 655.7(a/W)^2 - 1017(a/W)^3 + 638.9(a/W)^4$ である。ただし、 ΔP は変動荷重幅、 a はき裂長さ、 B は板厚、 W は試料幅である。荷重比 (P_{max}/P_{min}) はき裂伝ば速度に影響を与えるが¹⁷⁾、本実験では $P_{min} = 0$ の条件で行った。

また、透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡によりゴム分散形態を観察した。

3 結果および考察

3.1 動力学の性質と相分離形態

ゴム含量の異なる硬化エポキシ樹脂 (それぞれ0, 15, 30, 45重量%) の動力学の性質を Fig. 2 に示した。室温近傍の動的弾性率はゴム含量の増大とともに減少し、各系の $\tan \delta$ 曲線には低温と高温に二つの転移ピークが出現している。高温側のピークはエポキシ樹脂のガラス転移温度 (ET_g) である。ゴム含量が0%系の低温側の-35℃におけるピークは、硬化剤に第1級

Fig. 2. Temperature dependence of dynamic modulus E' and $\tan \delta$ for CTBN-modified epoxy resins.

アミンを用いたときに生じるヒドロキシエーテル構造に原因する β 緩和である。低温側のピーク温度は、ゴム含量の増大とともに高温側に移行しながらピーク高さも増大している。ゴム含量が増大することによって生じる低温側のピークは、相分離したゴム相のガラス転移温度 (RT_g) と関係していると思われる。

Fig. 3 は超薄切片をオスミウム染色したゴム含量30%系の透過電顕写真を示したものである。エポキシ樹脂とゴムは相分離を起し、ゴムリッチな相を形成している。すなわちゴム粒子中にエポキシ樹脂が、マトリックスのエポキシ相にゴムが含まれていることが明らか

Fig. 3. Transmission electron micrograph of CTBN-modified epoxy resin (CTBN conc./30 wt%).

かである。 RT_g がゴム含量の増大とともに高温側に移行するのは、ゴム粒子内にもエポキシ樹脂が相溶していることを裏付けるものである。

Fig. 4 はゴム含量と ET_g の関係を示したものである。 ET_g はゴム含量とともに直線的に低下している。 ET_g の低下はマトリックスのエポキシ相がゴムによって可塑化されるためであろう。¹¹⁾¹⁹⁾ この ET_g とゴム含量の関係を、式(1)に示す Gordon Taylor の理論より、²⁰⁾ マトリックスのエポキシに相溶したゴム量を求めた。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{W_1 + KW_2} \left(\frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{KW_2}{T_{g2}} \right) \quad (1)$$

ただし T_g はエポキシ-ゴム相溶系のガラス転移温度、 T_{g1} は未変性エポキシ樹脂のガラス転移温度、 T_{g2} はゴムのガラス転移温度で CTBN×13 では -30℃、 W_1 はエポキシの重量分率、 W_2 はゴムの重量分

Fig. 4. Dependence of glass transition temperature ET_g on elastomer concentration of CTBN-modified epoxy resins.

Table II. Weight fractions of dissolved rubber and phase-separated rubber determined from Gordon-Taylor equation.

Weight fraction W_R (%)	Weight fraction of dissolved rubber W_d (%)	Weight fraction of phase-separated rubber W_p (%)
0	—	—
5	1.16	3.84
10	3.23	6.77
15	5.29	9.71
20	6.11	13.89
30	8.27	21.73

率、 K は 2 相間の固有定数でエポキシ-CTBN 系では $K=0.88$ とした。¹¹⁾ Table II に各系のエポキシ樹脂マトリックスに相溶したゴム重量を示した。

Fig. 5 は、ゴム変性エポキシ樹脂を液体窒素で冷やし、衝撃的に破壊させた破面の走査電子顕微鏡写真の 1 例である。この写真からもゴムが相分離していることがわかる。この写真を用いて、Chalkley の Pin

Fig. 5. Electronfractograph of CTBN-modified epoxy resin (CTBN conc./30 wt%).

Table III. Volume fraction and average domain size determined from pin drop test.

Weight fraction W_R (%)	Volume fraction V_R (%)	Volume fraction of phase-separated rubber		Average domain size $\bar{d}$ (μm)
		ϕ_p (%)	ϕ'_p (%)	
0	—	—	—	—
5	4.30	4.17	3.34	0.46
10	8.66	9.33	6.03	0.45
15	13.10	22.67	8.89	0.97
20	17.59	26.83	12.91	1.03
30	26.80	42.33	20.96	2.67

ϕ_p determined from pin drop test.

ϕ'_p determined from Gordon-Taylor equation.

drop test 法により相分離したゴムの体積分率 ϕ_p および平均ゴム粒子径 $\bar{d}$ を求め Table III に示した。ゴム含量の増大とともに平均ゴム粒子径は大きくなっている。Table III には Gordon-Taylor の式より求めた相分離ゴム体積分率 ϕ'_p も示した。高ゴム含量の系ほど、走査電子顕微鏡写真より求めた ϕ_p は、実際に混入したゴムの体積分率 V_R よりも、大きくなっている。このことから相分離したゴム粒子にもエポキシ樹脂が含まれていることは明らかであり、ゴム含量の増大とともに相分離したゴム粒子に相溶するエポキシ樹脂の割合も高くなることを示す。

Fig. 6 は、四点曲げ試験法によって求めた曲げ弾性率との関係を示したものである。ゴム粒子を分散させた高分子材料の弾性率との間には Kernier の式が成立することが知られている。²³⁾ エポキシ樹脂のポアソン比を 0.35 とした場合、Kerner の式は式(2)のようになる。¹¹⁾

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 - \phi_2}{1 + 0.86(1 + 1.1\phi_2)\phi_2} \quad (2)$$

ただし、 E は相分離系の弾性率、 E_1 はマトリックスの弾性率、 ϕ_2 はゴム粒子の体積分率である。Gordon-Taylor の式より求めた ϕ'_p と、未変性エポキシ樹脂と変性エポキシ樹脂の曲げ弾性比との関係を示したものが Fig. 7 である。実線は式(2)より求めた理論値である。低ゴム含量のところでは、 ϕ'_p を用いた場合曲げ弾性比は理論値に近づく。しかし高ゴム含量の

Fig. 6. Dependence of bending modulus on elastomer concentration of CTBN-modified epoxy resins.

Fig. 7. Relationship between relative modulus and volume fraction of phase-separated rubber for CTBN-modified epoxy resins. Line represents generalized Kerner's equation.

ところでは Kerner 式からはずれてくる。これは、Table II に示したように、ゴム含量の高いもののほどマトリックスのエポキシ相に相溶するゴム量が多くなり、マトリックスの弾性率が低下するためであろう。

一方、電子顕微鏡写真より求めた ϕ_p は Kerner 式に全く適用できない。これは式(2)をマトリックスの弾性率がゴム粒子の弾性率よりはるかに大きいことを仮定して、導いていることに関係していると思われる。先に述べたごとく、相分離したゴム粒子内にもエポキシ樹脂がかなり包含され、ゴム粒子の弾性率がかなり高くなっていると考えられる。

以上のことより、本実験で調製したゴム変性エポキシ樹脂は、エポキシマトリックスにゴム粒子が分散した形態をもち、マトリックスのエポキシ樹脂にゴムの一部が相溶し、ゴム粒子にもエポキシ樹脂が相溶していることがわかる。

3・2 ゴム変性エポキシ樹脂の破壊じん性

ゴム変性したエポキシ樹脂の DCB 試験片を用いた破壊じん性試験において、ゴム含量30%系を除くすべての系は、stick-slip によるき裂の不安定伝ばが生じる。き裂の伝ばが開始する破壊じん性 K_{ci} およびき裂の伝ばが停止する破壊じん性 K_{ca} と、この K_{ci}

K_{ca} に対応する破壊エネルギー(ひずみエネルギー解放率) G_{ci} , G_{ca} のゴム含量による変化を示したのが Fig. 8, 9 である。 K_{ci} と開始エネルギー G_{ci} はゴム含量の増大とともに増大し、ゴム含量20%系で最大値を示した。ゴム含量が30%になると、き裂は安定な伝ばを示し、ゴム変性による破壊じん性への効果は減少する。また、 K_{ca} および停止エネルギー G_{ca} もゴム含量が高いものほど高い値を示した。ゴム含量の20%系では G_{ci} , G_{ca} ともに未変性エポキシ樹脂の約4倍ほど高くなっている。 K_{ca} , G_{ca} がゴム変性によって高められることは、実用的意味でも重要なことである。なぜならば、何らかの理由で万一き裂が伝ばしても、 K_{ca} , G_{ca} が高ければ破壊に至る前にき裂が停止するからである。ゴム変性によって K_{ca} , G_{ca} が高くなるのは塑性変形の緩和時間が短くなり、急速に走るき裂を停止させるからであろう。

Fig. 8. Dependence of fracture toughness on elastomer concentration of CTBN-modified epoxy resins.

Fig. 9. Dependence of fracture energy on elastomer concentration of CTBN-modified epoxy resins.

stick-slip の不安定破壊機構を考察するために、走査電子顕微鏡により破面を観察した。Fig. 10 は、き裂の不安定伝ばした破面の1例を示したものである。

Fig. 10. Electronfractograph of CTBN-modified epoxy resin. An arrow shows the direction of crack propagation.

Fig. 11. Relationship between plastic zone r_p and $(K_{ci}/\sigma_y)^2$ for CTBN-modified epoxy resins. Line represents Dugdale's equation.

き裂は ab ラインで停止し、ab ラインから新たにき裂の伝ばが開始する。ab-cd 間ではき裂が不安定伝ばする前に起る塑性変形領域と思われる。この ab-cd 間の寸法 r_p と、き裂伝ばが開始する破壊じん性 K_{ci} との関係を示したものが Fig. 11 である。ただし横軸は $(K_{ci}/\sigma_y)^2$ とし、 σ_y は試料の降伏応力である。図中の実線は Dugdale の理論式である。ab-cd 間の寸法 r_p と Dugdale の式より求められるき裂先端部の塑性変形の大きさはよく一致している。このことは、ゴム変性エポキシ樹脂の stick-slip な不安定き裂伝ばにおける破壊じん性 K_{ci} の増大は、き裂先端部の塑性変形領域の増大に原因していることは明らかである。^{25,26)} また、 K_{ci} 、 G_{ci} がゴム含量20%付近で最大値を示し、ゴム含量が30%になるとき裂が安定伝ばするのは、高ゴム含量になると相分離したゴム相にエポキシ樹脂が多量に含まれ (Table III 参照) ゴム粒子がリジッドになり、エネルギー吸収源と関係する塑性変形が生じにくくなるためであろう。

エポキシ樹脂のゴム変性物は相分離を起し、この相分離が破壊じん性 K_{ci} 、 $K_{ca}(G_{ci}, G_{ca})$ を高めるものと考えられる。破壊じん性は相分離形態に依存することは明らかであり、最適相分離形態について現在種々検討中である。

3.3 ゴム変性エポキシ樹脂の FCP 挙動

ゴム含量を異にするエポキシ樹脂の FCP 速度 da/dn と応力拡大係数変動幅 ΔK の関係を Fig. 12 に示した。未変性エポキシ樹脂と同様にゴム変性エポキシ樹脂もパリスの式 $da/dn = C \Delta K^m$ の関係が成立する。延性材料になれば m の値は2に近づくことが知られており、本実験においてもゴム含量の高い系ほど m の値は低くなり、延性的な材料になると言える。 ΔK 値の高いところでは、ゴム含量の高い系ほど FCP 速度が遅くなっており、疲労によるき裂の安定伝ばから不安定伝ば(破壊)に変化する応力拡大係数 K_{ef} は、破壊じん性 K_{ci} とよく相関している。しかし、ゴム変性系は未変性エポキシ樹脂に比べ、かなり低い ΔK 値でき裂が伝ばしている。ゴム変性エポキシ樹脂では ΔK 値の高いところでき裂伝ば速度が著しく低下し、かつ不安定破壊する K_{ef} も高くなり、ゴム変性の効果が認められるが、低い ΔK 値でき裂が伝ばし材料特性として重要な ΔK_{th} が低下するものと思われる。すなわち、エポキシ樹脂のゴム変性は、FCP 抵抗を高める有効な手段であるとは必ずしも言えない。

Fig. 12. Relationships between crack propagation rate and stress intensity factor range for CTBN-modified epoxy resins.

ゴム変性エポキシ樹脂の FCP 過程では、かなり低い ΔK 値においてもき裂先端部でマトリックス-ゴム粒子界面のはく離 (debonding)¹¹⁾ のため多数のき裂の核が生じ、この多数のき裂の核が合体しながらき裂は伝ばしていくものと考えられる。き裂はゴム粒子内も通過するため、 ΔK 値の高いところで伝ば速度が低下し、破壊じん性値 K_{ci} に対応する高い K_{ef} で急速に不安定伝ばし、破壊に至るものと考えられる。

4 結 論

末端はカルボキシル基をもつ液状アクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN) で変性したエポキシ樹脂の相分離形態、疲労強度、破壊じん性と破壊機構、疲労

き裂伝ば機構について検討し次の様な結論を得た。

- (1) ゴム変性エポキシ樹脂は相分離を起し、エポキシマトリックスにゴム粒子が分散した形態を示した。ゴム変性物の T_g はゴム含量の増大とともに直線的な低下を示し、エポキシ相にゴムが相溶していることを裏付けた。走査電子顕微鏡写真の Pindrop test により求めたゴム粒子の体積分率 ϕ_p は、混入したゴム体積分率よりもかなり大きくなり、ゴム粒子内にもエポキシ樹脂が包含されていることを示唆した。
- (2) き裂の伝ばが開始する破壊じん性 K_{ci} 、開始エネルギー G_{ci} 、およびき裂の伝ばが停止する破壊じん性値 K_{ca} 、停止エネルギー G_{ca} は、ゴム変性によって高められた。 K_{ci} と塑性変形領域の大きさとの関係は Dugdale の理論とよく一致し、ゴム変性によって K_{ci} が高められるのは、き裂先端部の塑性変形領域の増大に原因することが明らかになった。
- (3) ゴム変性によって、高い $4K$ 値で FCP 速度を低下させたり、き裂が不安定伝ばする応力拡大係数 K_{ef} を増大させるが、未変性エポキシ樹脂よりも低い $4K$ 値でき裂の伝ばが起り、エポキシ樹脂のゴム変性は FCP 抵抗を高める有効な手段であるとは必ずしも言えない。

(昭和59年5月28日 日本材料学会第33期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) E. H. Marrz, G. V. Claver and M. Bear, J. Polym. Sci., **22**, 325 (1956).
- 2) L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers, Reinhold (1962) New York.
- 3) R. P. Kambour, Polymer, **5**, 143 (1964).
- 4) M. Matsuo, Polym. Eng. Sci., **9**, 3, 206 (1969).
- 5) 河合 弘, 高分子, **28**, 518 (1979).
- 6) E. H. Rowe, A. R. Siebert and S. S. Drake, Mod. Plast., **47**, 110 (1970).
- 7) J. N. Sultan and F. J. McGarry, Polym. Eng. Sci.,

- 13**, 29 (1973).
- 8) W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones and P. Payser, J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2545 (1975).
- 9) N. C. Paul, D. H. Richards and D. Thompson, Polymer, **18**, 945 (1977).
- 10) D. M. Brewis, J. Comyn and J. R. Fowler, Polymer, **18**, 951 (1977).
- 11) L. T. Manzione and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 907 (1981).
- 12) W. D. Bascom, R. Y. Ting, R. J. Moulton, C. K. Riew and A. R. Siebert, J. Mater. Sci., **16**, 2657 (1981).
- 13) S. K. Douglass, P. W. R. Beaumont and M. F. Ashby, J. Mater. Sci., **15**, 1109 (1980).
- 14) S. C. Kunz and P. W. R. Beaumont, J. Mater. Sci., **16**, 3141 (1981).
- 15) S. M. Wiederhorn and R. L. Moses, J. Appl. Phys., **39**, 1569 (1968).
- 16) 岡村引之, “線形破壊力学入門”, p. 218 (1976) 培風館.
- 17) S. A. Sutton, Eng. Fract. Mech., **6**, 587 (1974).
- 18) 越智光一, 新保正樹, 日本化学会誌, **1975**(9), 1600.
- 19) L. T. Manzione and J. K. Gillham, J. Mater. Sci., **16**, 889 (1981).
- 20) T. G. Fox and S. Loshaek, J. Polym. Sci., **15**, 371 (1955).
- 21) H. W. Chalkley, J. Cornfield and H. Park, Science, **110**, 295 (1949).
- 22) 渡辺治夫, 粉体工学研究会誌, **8**, 195 (1971).
- 23) J. C. Halpin, J. Compos. Mater., **3**, 732 (1969).
- 24) D. S. Dugdale, Mech. Phys. Solids, **8**, 100 (1960).
- 25) Yamini and R. T. Young, J. Mater. Sci., **15**, 1823 (1980).
- 26) A. J. Kinloch and J. G. Williams, J. Mater. Sci., **15**, 987 (1980).
- 27) 日本材料学会編, “材料学の最近の進歩”, p. 32 (1982) 日本材料学会.