シリカ粒子充填エポキシ樹脂の力学的特性に及ぼすゴム変性の影響[†]

小林 俊 郎* 東 原 隆** 山 谷 勇 登***
細 井 一 良**** 戸 田 裕 之*

Effect of CTBN Addition on Mechanical Properties of Epoxy Resins Filled with SiO₂ Particles

by

Toshiro KOBAYASHI*, Takashi HIGASHIHARA**

Hayato YAMAYA***, Kazuo HOSOI**** and Hiroyuki TODA*

In the present study, fracture toughness at various strain rates was measured as well as fatigue crack propagation properties to investigate the effect of addition of carboxy terminated copolymers butadiene-acrylonitrile (CTBN) on mechanical properties of glass particles reinforced epoxies.

Glass transition temperature decreased with increasing rubber content. Both tensile strength and yield stress decreased with increasing rubber content. Fracture toughness and fatigue crack propagation resistance were strength improved by adding CTBN. These improvements are due to an increase of intrinsic ductility brought by add CTBN. The dynamic fracture toughness showed the minimum value between the loading velocities of 4m/s and 10m/s. The loading velocity where the dynamic fracture toughness becomes increases with increasing the CTBN content. According to fracture surface observation it was found test crack is attributed to interface decohesion between the epoxy matrix and the SiO₂ particles. However, cracks grew through the matrix and CTBN when consolidated CTBN particles were large.

Key words: CTBN, Fracture toughness, Fatigue crack propagation, Epoxy, SiO₂ particles

1 緒 言

エポキシ樹脂は、優れた電気絶縁性と力学的特性、耐候性を兼ね備えていることから、電力機器用材料として、幅広く利用されている。近年、電力機器の設計の最適化、高性能化により、本来は絶縁材料であるエポキシ樹脂も構造用部材として負荷が問題になるようになり、その力学的特性の重要性がますます増加している。

エポキシ樹脂の強靱化には、マトリックスより硬いシリカやアルミナ粒子の添加が有効である。ゴムや熱可塑性樹脂などの軟質第二相成分によるブレンド・アロイ化も行われている。このようなポリマーアロイによる高分子の高性能化は、近年特に注目を浴びている。また、ポリマーアロイ、ポリマーブレンドによるエポキシ樹脂の強靱化についても多くの報告がある。^{1)~5)}例えば成澤らは、ポリマーアロイによる強靱化において、最適な粒子径が存在すると報告している。⁶⁾

しかしながら、これらの研究の多くは、エポキシ樹脂と硬質粒子、あるいはエポキシ樹脂とゴム相などの2相構造についてであり、エポキシ樹脂と軟質粒子、硬質粒

子の3相構造を持つ実用的な樹脂についての報告はほとんどない。筆者らの一人は、従来よりエポキシ樹脂基複合材料の力学特性に関し多くの報告を行ってきた。^{7)~9)}そこで、本研究では、エポキシ樹脂-ブタジエンゴム-シリカ粒子の3相構造を持つ樹脂について各ひずみ速度下での破壊じん性試験、疲労き裂伝播試験を行い、力学的特性に及ぼすゴム配合について調査、検討を行った。

2 実験方法

2.1 供試材

供試材には環状脂肪族系エポキシ樹脂(分子量: 320, エポキシ当量; 160g/eq)を用い、酸無水物系の硬化剤(無水フタル酸; エポキシ当量; 160g/eq)によって硬化させた。シリカ粒子の充填率は、60vol.%で一定とした。充填したシリカ粒子は、平均粒径30 μ mの非晶質の球形シリカ粒子であり、その粒度分布をFig. 1に示す。変性ゴムにはカルボキシル末端変性ポリブタジエン-アクリルニトリルゴム(CTBN: 分子量3500)を用い0~24phr(phr; エポキシ樹脂100重量部に対する重量)(プレリアクション CTBN 0, 12, 24と称する)まで変

[†] 原稿受理 平成10年12月10日 Received Dec. 10, 1998

* 正 会 員 豊橋技術科学大学生産システム工学系 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘, Dept. of Production Systems Engineering, Toyohashi Univ. of Tech., Tempaku-cho, Toyohashi, 441-8580

** タカオカ化成(株) 〒490-1111 愛知県海部郡基目寺町字流, Takaoka Chemical Co., Ltd., Ama-gun, Aichi, 490-1111

*** 豊橋技術科学大学大学院 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 (現在: 昭和電工(株)), Graduate Student, Dept. of Production Systems Engineering, Toyohashi Univ. of Tech., Tempaku-cho, Toyohashi, 441-8580

**** 学生会員 豊橋技術科学大学大学院 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘, Graduate Student, Dept. of Production Systems Engineering, Toyohashi Univ. of Tech., Tempaku-cho, Toyohashi, 441-8580

Fig. 1. Size distribution of globular amorphous SiO₂ particles.

Table I. Details of CTBN used in this study.

Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Copolymers (CTBN)

Molecular weight	3500
Specific gravity(g/cm ³)	0.948
Solubility parameter	8.77
Glass transition temperature (°C)	-45

化させた。CTBN の化学構造^{10), 11)}を Table I に、供試材組成を Table II に示す。

CTBN は、硬化反応初期に末端のカルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基とが反応する¹²⁾。硬化反応の進行に伴い、エポキシ樹脂中に溶解していた液状ゴムが相分離し、エポキシ樹脂中にゴム相が分散した海島構造を形成する。また、予めエポキシ樹脂と CTBN を混合、加熱し、エポキシ基とカルボキシル基を反応させる¹²⁾ ことにより、CTBN の相溶性は向上する。

試料の調整は、エポキシ樹脂のエポキシ基と CTBN のカルボキシル基を反応させるため、120℃にて攪拌し、その後 3 時間保持した。この混合物を 80℃にまで冷却し、エポキシ樹脂、硬化剤、充填剤を所定の配合で混合し、真空脱泡攪拌した。これに硬化促進剤を添加した後、再度真空脱泡攪拌し、予熱した金型に注入した。その後 120℃で 4 時間保持した後、80℃にて離型、所定 120℃で 16 時間保持して硬化させた。

2.2 組織観察

粒子の分散状態を確認するため、走査型電子顕微鏡(日立: S-2300 型)を用いて組織観察を行った。組織観察には、ゴム相とマトリクスとのコントラストをつけるため、四酸化オスミウムと 3 日間共存させ、染色した後¹³⁾、カーボン蒸着を施して観察した。

2.3 引張試験

引張試験は JIS K 7113 3 号型試験片を用い、インストロン型万能試験機(島津製作所: AGS-1000 型)を用いて、クロスヘッド速度 0.5mm/min で行った。

2.4 破壊じん性試験

静的および動的破壊じん性試験試験を行い、破壊じん性値に及ぼす負荷速度の影響を調べた。三点曲げ試験片は $a/W = 0.5$ (a : 全予き裂長さ, W : 試験片幅) とな

Table II. Detail of the composites.

Specimen	Amount of rubber (phr)*	SiO ₂ filler (vol.%)	Glass transition temperature(°C)
CTBN 0	0	60	99
CTBN 6	12	60	98
CTBN 12	24	60	86

*phr: parts per hundred parts of resin by weight

るように、ポップイン予き裂¹⁴⁾を導入した。静的破壊じん性試験にはインストロン型万能試験機(島津製作所: AGS-1000 型)を用い、クロスヘッド速度 0.5mm/min で試験した。

動的破壊じん性試験は、油圧サーボ式高速負荷衝撃試験機(島津製作所: EHF-U5H-20L 型)を用い、0.01 ~ 12m/s の負荷速度で行った。荷重の測定はき裂先端の真横 3mm の位置に貼付したゲージ長 1mm のひずみゲージ(共和電業: KFG-1-1N)により行なった。その際、インストロン型万能試験機により静的 3 点曲げによる実験を行ない、そこで得られた荷重とひずみゲージからの出力電圧の関係を求め、較正値を導き出した。また、荷重の最大値から破壊じん性値を算出した。

2.5 疲労き裂伝ば試験

疲労き裂伝ば試験は、CT 試験片を用いて容量 9.8kN の電気-油圧サーボ式疲労試験機(島津製作所: EHF-FB1kN-4LA 型)を用いて、室温・大気中で行った。試験条件は、荷重波形: 片振り正弦波、応力比 R : 0.1, 繰り返し速度: 10Hz である。

本研究では、き裂伝ば速度が 10^{-8} m/cycle 以上の高き裂伝ば速度領域では ASTM E647 に準拠して定荷重振幅での ΔK 漸増試験を行い、 10^{-8} m/cycle 以下の低き裂伝ば速度領域では、き裂進展に伴って負荷荷重範囲 ΔP を段階的に減少させる ΔK 漸減試験を行った。なお応力拡大係数 K は式 (1) より算出した。

$$K = \frac{P \cdot (2 + \alpha) \cdot f(\alpha)}{B \cdot W^{1/2} \cdot (1 - \alpha)^{3/2}} \quad (1)$$

式 (1) で、 P は負荷荷重、 B は試験片の厚さ、 W は試験片の幅で、 $f(\alpha)$ は式 (2) で与えられる係数である。

$$f(\alpha) = 0.886 + 4.64\alpha - 13.32\alpha^2 + 14.72\alpha^3 - 5.6\alpha^4 \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{a}{W}$$

一方、き裂長さ a は ± 0.01 mm の測定精度を有する移動顕微鏡を用いて試験片表面で測定し、セカント法によりき裂伝ば速度 (da/dN) を計算した。また試験片背面に箔ひずみゲージを貼付して背面ひずみを計測し、背面ひずみ除荷弾性コンプライアンス法¹⁵⁾によりき裂開口挙動を調べた。

2.6 破面観察

試験後の供試材の破面を走査型電子顕微鏡(日立製作所: S-2300 型)を用いて観察した。また、試料は 1 時間、四酸化オスミウムと共存させ、これを吸収させた。その後、飽水ヒドラジンと 1 時間共存させ、吸収した四酸化オスミウムを還元した。この作業を試料表面が黒化するまで繰り返し、試料表面に導電性を付与した。¹⁶⁾

3 結果および考察

3・1 ゴム相の分散状態

各供試材の組織を Fig. 2 に示す。図中白く写っている粒子がシリカであり、図中(b) で黒く写っている粒子がオスミウムによって染色されたゴム相である。

CTBN12 材では、約数十 μm 程度の粒径でゴム相が分散している。また CTBN24 材ではゴム相を確認することができない。これはゴム相が微細に分散し、染色による SEM 像のコントラストが弱くなったためと思われる。

2 種類の高分子が均一に相溶した際のガラス転移温度 (T_g) は式 (3) に示す Fox の式^{17), 18)} から決定される。

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

ここで、 T_{gm} は混合系のガラス転移温度、 T_{g1} は高分子 1 のガラス転移温度、 T_{g2} は高分子 2 のガラス転移温度である。 W_1 および W_2 は高分子 1 と高分子 2 それぞれの重量分率である。

CTBN のガラス転移温度を -45°C ¹⁹⁾ として計算を行うと、CTBN12 材では添加量 12phr のうち 11phr がゴム相として析出し、樹脂全体では約 2.0vol.% がゴム相として存在していると考えられる。また、CTBN24 材では添加量 24phr のうち 11phr がゴム相として析出し、樹脂全体として 2.0vol.% がゴム相として析出し、残りの 13phr がエポキシ樹脂中に相溶していると考えられる。

3・2 引張特性に及ぼすゴム変性の影響

引張試験により得られた代表的な応力-ひずみ曲線を、Fig. 3 に示す。Fig. 3 の応力-ひずみ曲線から、ゴム添加量の増加によって降伏応力が低下することがわかる。また、引張強度、弾性率に及ぼすゴム添加量の影響について整理した結果を Fig. 4 に、0.2% 耐力と破断伸びについて整理した結果を Fig. 5 に、それぞれ示す。

引張強度、0.2% 耐力は、ゴム添加量の増加に伴い低下するものの、弾性率の顕著な低下は認められなかった。また、破断伸びは粗大なゴム相を持つ CTBN12 材が最も優れるという結果となった。

3・3 破壊じん性に及ぼすゴム添加量の影響

静的破壊じん性値をゴム添加量について整理した結果を、Fig. 6 に示す。ゴム添加量の増加にともない静的破壊靱性は単調に増加した。これはゴム添加量の増加に伴

Fig. 2. SEM micrographs representing the microstructures of composites.

う延性の向上によると考えられる。

次に、動的破壊じん性試験での代表的な荷重-時間曲線を Fig. 7 に示す。ロードセル出力には慣性による振動波が大きく重畳しており、見掛けの荷重履歴を示している。また、試験片に貼付したひずみゲージ出力ではそのような振動の影響は見られず、妥当な荷重-時間関係が得られることがわかる。このことにより、ひずみゲージの出力をもちいて動的破壊じん性試験を行なった。

動的破壊じん性値を、負荷速度で整理した結果を、

Fig. 3. Stress-strain curves of the silica filled epoxy resins modified with CTBN.

Fig. 4. Effect of the rubber addition on tensile strength and Young's modulus.

Fig. 5. Effect of the rubber addition on 0.2% proof strength and elongation.

Fig. 8 に示す。また、Fig. 9 に応力拡大係数の時間変化である応力拡大速度 $\dot{K}$ (K_I/t_f ; t_f は破壊迄の時間) について整理した結果を示す。負荷速度 1m/s 以下において、動的破壊靱性 (Kd) に顕著な変化は見られないが、負荷速度が 1m/s を超えると、動的破壊じん性値は、負荷速度の増加とともに一旦低下した後、再び大きく増加していることがわかる。これは一般に多くの材料の衝撃試験でも認められる現象である。^{7), 17)} また、一旦 Kd が低下する $\dot{K}$ の値は CTBN 添加量の増加とともに右方に移動する

Fig. 6. Effects of the rubber addition on static fracture toughness.

Fig. 7. Typical load-time curves in the dynamic fracture tests.

Fig. 8. Effects of impact velocity on dynamic fracture toughness.

Fig. 9. Effect of stress intensity rate on dynamic fracture toughness.

ことがわかる。

破壊じん性値が一旦低下した後、増加に転じる現象は、き裂先端での局所的な温度上昇、^{19) ~ 21)} 樹脂の粘弾性挙動による影響^{22) ~ 24)} などが考えられ、おそらく両者が関与していると思われるが今後より詳細な検討が必要である。

3・4 疲労き裂伝ば特性に及ぼすゴム変性の影響

各供試材の疲労き裂伝ば速度を、応力拡大係数範囲で整理した結果を、Fig. 10 に示す。各供試材で、応力拡大係数範囲 ΔK とき裂速度 da/dN の間に、式 (4) に示す Paris 則が成立する範囲が存在する。

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (4)$$

ここで C は定数、 m はき裂進展の安定性を表す指標であり、 m 値が大きいほど疲労き裂の進展は不安定となる。ゴムを添加した CTBN12、CTBN24 の疲労き裂伝ば速度は、ゴム粒子を添加していない CTBN0 と比較するとかなり小さく、疲労き裂伝ば特性は良好と言える。なお下限値 ΔK_{th} については、各材料で大きな差はない様である。また、速い疲労き裂伝ば速度域において、CTBN の添加量を増やすに従い ΔK も増加する傾向が見られ、静的破壊じん性と同じ傾向にあることがわかる。

背面ゲージ法により求めたき裂開口応力拡大係数 K_{op} を最大応力拡大係数 K_{max} で無次元化した K_{op}/K_{max} と K_{max} との関係を図 11 に示す。Fig. 11 より、いずれの供試材においてもき裂開口挙動が存在し、 K_{max} が大きくなると K_{op}/K_{max} 値は小さくなり、閉口挙動が減少する。

ところで, K_{max} 値が増加して, き裂先端での応力状態が小規模降伏から逸脱した場合, き裂先端に形成される塑性域の寸法が大きくなり, K_{op}/K_{max} 値が小さくなることが知られている. ASTM E647 では, CT 試験片の小規模降伏条件を式 (5) のように与えている.

$$(W-a) = \left(\frac{4}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{K_{max}}{\sigma_y}\right)^2 \quad (5)$$

式 (5) で, σ_y は降伏応力である. 本研究で用いた全ての供試材では, 小規模降伏条件が満足されていることを確認した. CTBN12 材では, 低 ΔK 側でのき裂開口挙動が最も顕著に現れている. これは, 粗大なゴム相によるき裂の偏向による破面粗さ誘起き裂開口が主因と考えられる.

ところで, き裂開閉口挙動を示す材料の場合, き裂伝ば速度を規定するパラメータは, 応力拡大係数範囲ではなく, 真にき裂が開いている時の応力拡大係数の範囲

であると考えられている. これについては, 式 (6) で定義される有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} が広く用いられている.¹⁶⁾

$$\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{min} \quad (6)$$

Fig. 11 に示した da/dN と ΔK の関係を, 式 (6) で定義される有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} で整理した結果を, Fig. 12 に示す.

ΔK_{eff} で整理した場合も ΔK で整理した際と同様にゴムの添加によりき裂伝ば速度が低下することが確認できる. これは, き裂開閉口挙動の相違と内生的要因の双方により, da/dN が低下していることを示している.

3・5 破面観察

3・5・1 静的および動的破壊じん性試験後の破面観察 Fig. 13 に静的および動的破壊じん性試験後の破面を示す. 静的破壊じん性試験後の破面上には, ゴムを添加していない CTBN0 材では, シリカ粒子とマトリックスのはく離が多く観察される. これは CTBN24 材についても同様である.

また, 粗大なゴム相が存在する CTBN12 材については, 剥離したシリカ粒子は観察されない. 破面には, 図中矢印で示すゴム相を確認することができ, き裂はマトリックス中, およびゴム相を進展していることが確認できる.

10m/s の負荷速度で試験を行った試験片の破面を見ると, 静的試験でシリカ粒子のはく離が観察された CTBN0 材および CTBN24 材では, 動的試験後の破面にはシリカ粒子のはく離が観察されず, き裂は主としてマトリックス中を平坦に進展することが観察された.

CTBN12 材では, 10m/s の動的荷重下でもシリカ粒子-マトリックス間での界面はく離を観察することができなかった. この場合にも, 破面上にはゴム相が観察され, き裂はマトリックスとゴム相の両方を進展していた.

Fig. 10. Relationships between da/dN and ΔK .

Fig. 11. Relationships between K_{op}/K_{max} and K_{max} .

Fig. 12. Relationships between da/dN and ΔK_{eff} .

Fig. 13. Typical SEM fractographs after the fracture toughness tests.

Fig. 14. Typical SEM fractographs after the fracture toughness tests.

3・5・2 疲労き裂伝ば試験後の破面 疲労き裂伝ば試験後の破面を Fig. 14 に示す。疲労き裂伝ば試験後の破面は、静的破壊じん性試験後の破面と類似している。CTBN0 材および CTBN24 材については、シリカ粒子マトリックス間ではく離が多く観察される。一方、CTBN12 材の破面上には、シリカ粒子マトリックス間での剥離は観察されなかった。また CTBN12 材の破面には、露出したゴム相が観察され、ここでも粗大なゴム相を持つ CTBN12 材では、き裂はマトリックスおよびゴム相を進展することが確認できる。

粗大なゴム粒子が存在する CTBN12 材では、シリカ粒子マトリックス間ではく離を生じていないことから、粗大なゴム相の存在により、シリカ粒子界面での応力集中が緩和されていると考えられる。また、そのため静的引張試験で破壊起点となるシリカ粒子界面ではく離が抑えられ、伸びが最も向上したと考えられる。これが疲労き裂進展における $da/dN-\Delta K_{eff}$ 曲線の改善にも結びついているものと思われる。

4 結 言

アクリルニトリル末端変性ポリブタジエンゴムで変性を行ったシリカ粒子充填エポキシ樹脂に対し、引張試験、静的および動的破壊じん性試験、疲労き裂伝ば試験を行

った結果、以下の知見を得た。

- 1) ゴム変性量の増加に伴い引張強度、降伏応力は低下したが、破断伸びは向上した。しかし、弾性率の顕著な低下は、認められなかった。
- 2) 静的破壊じん性値は、ゴム変性量の増加に伴い向上する傾向を示した。これは、ゴム添加により延性が向上したためと考えられる。しかし、添加量が少なくても粗大な分散を持つ試料の方が、疲労特性は優れるようである。
- 3) 動的破壊じん性を極小とするひずみ速度域が存在した。またこのように破壊じん性値が極小となるひずみ速度域は、ゴム添加により高速側に遷移した。
- 4) 疲労き裂伝ば特性は、ゴムの添加により改善される。これは、き裂開閉口挙動によるものの他、静的破壊じん性の場合と同様に、ゴム添加により延性が向上したためと考えられる。
- 5) 破面観察結果から、ゴム変性を行わない場合、またゴム変性を行っても粗大なゴム相が析出しない場合には、き裂はシリカ粒子のはく離を伴いながら進展した。しかし、粗大なゴム相が存在する場合、シリカ粒子界面ではく離は生じず、き裂はマトリックスとゴム相の両方の中を進展した。

参 考 文 献

- 1) K. Dijkstra and R. J. Gaymans, *Polymer*, **35**, 332 (1994).
- 2) A. S. Argon and R. E. Cohen and T. M. Mower, *J. Mater. Sci.*, **A176**, 79 (1994).
- 3) R. A. Pearson and A. E. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
- 4) 牧島亮男, *金属*, **67**, 605 (1997).
- 5) 中村吉伸, 北原彰子, 山口美穂, 伊香和夫, 大久保政芳, 松本恒隆, *日本接着学会誌*, **24**, 272 (1988).
- 6) 成澤郁夫, *新生資源協会研究告書*, **22**, 1990 (1992).
- 7) 小林俊郎, 宮田 博, 菊沢賢二, 東原 隆, *日本機械学会論文集*, **55**, 2434 (1989).
- 8) 東原 隆, 山本 勇, 内田光隆, 小林俊郎, *材料科学*, **31**, 248 (1994).
- 9) 東原 隆, 村上哲也, 山本 勇, 小林俊郎, *材料科学*, **33**, 193 (1996).
- 10) 成澤郁夫, 栗山 卓, *日本ゴム誌*, **68**, 875 (1995).
- 11) 垣内 弘, *熱硬化性樹脂*, **8**, 152 (1987).
- 12) 日本電子顕微鏡学会編, “走査型電子顕微鏡の基礎と応用”, p.170 (1983) 共立出版.
- 13) T. Nose and T. Fujii, *J. Am. Cer. Soc.*, **71**, 328 (1988).
- 14) 小林英男, *材料試験技術*, **29-1**, 39 (1984).
- 15) 日本電子顕微鏡学会関東支部編, “電子顕微鏡技法”, p.342 (1991) 朝倉書店.
- 16) I. Yamamoto, H. Miyata and T. Kobayashi, *JSME IntJ*, **I-35**, 361 (1992).
- 17) 高分子学会編, “高分子の制御構造”, p.67 (1993) 共立出版.
- 18) M. Parvin and J. G. Willams, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1883 (1975).
- 19) J. G. Willams and G. P. Marshall, *J. Mater. Sci.*, **17**, 251 (1974).
- 20) R. P. Kambour and R. E. Baker, *J. Polym. Sci*, **A2-4**, 359 (1969).
- 21) J. G. Willams, J. C. Rabon and C. E. Turner, *Polym. Sci. Chem.*, **11**, 130 (1968).
- 22) F. A. Jonson and J. C. Radon, *Eng. Fract. Mech.*, **4**, 555 (1972).
- 23) F. A. Jonson and J. C. Radon, *Intern. J. Fract. Mech.*, **10**, 125 (1974).