

ゴム強化エポキシ樹脂のき裂先端損傷機構*

李 徳 甫^{*1}, 池 田 徹^{*2}, 東 藤 貢^{*3}
宮 崎 則 幸^{*2}, 高 橋 清^{*3}The Mechanism of Damage around Crack Tip
in Rubber-Modified Epoxy ResinDeok bo LEE, Toru IKEDA, Mitsugu TODO,
Noriyuki MIYAZAKI and Kiyoshi TAKAHASHI

In this work, we investigate the toughening mechanism of the rubber modified epoxy resin. The fracture toughness (K_{IC}) is measured using CT specimens for three kinds of rubber modified epoxy resin with different rubber content. The damage zone and rubber particles around a crack tip of a damaged specimen just before fracture are observed by a polarization microscope and an atomic force microscope (AFM). Both the fracture energy (G_{IC}) and the size of damage zone increase with the rubber content below 15 wt%. The size of the rubber particles can be qualitatively correlated with the G_{IC} and the size of damage zone. The cavitation of the rubber particles inside the damage zone is observed, which is expected to be main toughening mechanism by rubber particles. The stress which causes the cavitation of rubber particles is estimated by the Dugdale model.

Key Words: Fracture Mechanics, Fracture Toughness, High Polymer Material, Damage Zone, Adhesive

1. 緒 言

エポキシ樹脂は耐熱性, 電気絶縁性, 接着性および機械的性質に優れているため, 様々な用途に幅広く用いられており, 熱硬化性樹脂の中でも重要な材料の一つとなっている。しかし, エポキシ樹脂は硬くて脆いという欠陥があり, その脆さを改良し, 強靱化する方法が様々な研究されている^{(1)~(8)}。特に, ゴム粒子をエポキシ樹脂中に分散させたゴム強化エポキシ樹脂については, 多くの研究が行われ, 破壊靱性値が著しく改善できることが知られている。また, 破壊靱性に影響を与える様々なパラメータについても研究されている^{(2)~(8)}。その中でもゴム成分含有率は特に重要なものである。Reza ら⁽¹⁾は, ゴム強化エポキシ樹脂について, き裂先端付近の損傷域の広がりや損傷域内部のゴム粒子のキャビテーションを観察し, ゴム粒子の存在によるエポキシ樹脂の高靱化機構についての定性的な検討を行った。また, 東藤ら⁽⁹⁾は, ゴム強化PMMAについて, ゴム成分含有率によるき裂先端付近の損傷域の形状の違い

や損傷域内部のゴム粒子周辺でのクレイズの発生について観察している。しかしながら, き裂先端損傷域の大きさと破壊靱性値の関係や, キャビテーションを生じたゴム粒子の空孔の大きさ, キャビテーションの発生率, き裂先端損傷域内部での分布について検討した例はない。ゴム粒子の存在による高靱化機構を解明するためには, このような点について検討し, き裂先端近傍での応力と損傷の空間的分布についての定量的な評価を行う必要があると考えられる。

そこで, 本研究ではゴム成分含有率を変化させたゴム強化エポキシ樹脂の Compact Tension (CT) 試験片を製作し, 破壊靱性値の測定を行うとともに, 偏光顕微鏡によりき裂先端付近で形成された損傷域および損傷域内部のキャビテーションを観察した。さらに, 原子間力顕微鏡(AFM)によりゴム粒子の分布と大きさを測定した。その結果からゴム強化エポキシ樹脂のゴム成分含有率の変化による破壊靱性値, き裂先端損傷域, 損傷域の内部と外部のゴム粒径の変化およびき裂先端から損傷域末端までのキャビテーションの分布状態を調べ, ゴム粒子の添加による高靱化機構の解明を試みた。

2. 実 験

2. 1 材料 本研究に用いたエポキシ樹脂はビスフェ

* 原稿受付 1998 年 6 月 17 日。

^{*1} 九州大学大学院 (☎ 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)。^{*2} 正員, 九州大学大学院工学研究科。^{*3} 正員, 九州大学応用力学研究所 (☎ 812-8580 春日市春日公園 6-1)。

E-mail: ikeda@chris.chem-eng.kyushu-u.ac.jp

ノールA型 (DGBA) 液状エポキシ樹脂 (AER250, AER260, 長瀬チバ (株)) で、添加物および硬化剤としては、末端にカルボキシル基を持つアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN; CTBN1300×8, 宇部興産 (株)) およびピペリジン (HY956, 長瀬チバ (株)) を使用した。ゴム強化エポキシ樹脂はまずビスフェノールA型 (DGBA) 液状エポキシ樹脂にCTBNを添加し、モータにより約10分間200~300rpmで脱泡しながら攪拌した。さらに、硬化剤であるピペリジンを脱泡しながら手動で10分間混合し、その混合物を120℃で予熱した鋳型に入れて、120℃で16時間硬化させ、厚さ5mmの成形板を製作した。その製作の過程を図1に示す。また、CTBNと硬化剤の重量含有率は、CTBNを0, 5, 15wt%に変化させ、硬化剤はすべて5wt%とした。ここで、CTBNと硬化剤の重量含有率 (wt%) は、基準となるエポキシ樹脂の重量を100wt%とした相対重量含有率を用いている。表1に各ゴム強化エポキシ樹脂のCTBNと硬化剤の重量含有率を示す。

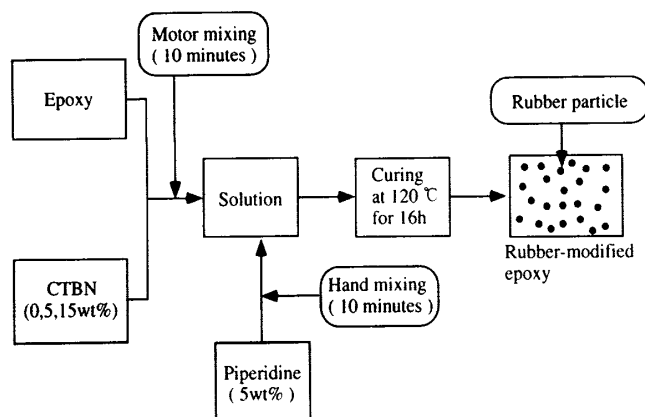


Fig.1 Manufacture process of rubber-modified epoxy.

Table 1. Formulation of various epoxy materials

Resin System	Designation	Composition(wt%)		
		Epoxy	CTBN	Piperidine
AER250	AER250	100	0	5
	AER250-5	100	5	5
	AER250-15	100	15	5
AER260	AER260	100	0	5
	AER260-5	100	5	5
	AER260-15	100	15	5
AER250 +AER260	AER250+260	100	0	5
	AER250			
	+260-5	100	5	5
	AER250 +260-15	100	15	5

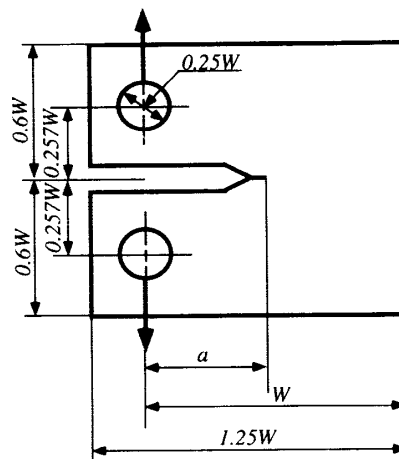
Fig.2 Compact tension specimen ($W = 24\text{mm}$, $a/W \div 0.5$).

Table 2. Material Properties of rubber-modified epoxies

Resin system	E [GPa]	K_{IC} [MPa $m^{1/2}$]	G_{IC} [KJm $^{-2}$]
AER250	3.84	1.52	0.52
AER250-5	3.60	2.37	1.35
AER250-15	2.58	2.20	1.62
AER260	3.93	1.70	0.63
AER260-5	3.51	2.50	1.54
AER260-15	2.50	2.63	2.39
AER250+260	4.30	1.26	0.32
AER250			
+260-5	4.23	1.41	0.41
AER250			
+260-15	2.42	2.62	2.45

2. 2 破壊試験 各材料について厚さ5mmの成形板からCT試験片を切り出し、3日間放置した後、モードI破壊試験を行った。CT試験片の形状を図2に示す。図2に示したCT試験片のノッチは、厚さ1mmのメタルソーを用いて機械加工をした。未強化エポキシについては、ノッチの先端にあてたカッターナイフの刃をたたいて、き裂を数mm進展させることにより、初期き裂を導入した。

一方、ゴム強化エポキシでは上述の方法による初期き裂の導入は困難であるため、ノッチの先端でカッターナイフの刃を一回だけすべらせることにより初期き裂を導入した⁹⁾。破壊形態は未強化エポキシ樹脂の場合、不安定き裂進展の脆性破壊、ゴム強化エポキシ樹脂はわずかな(数10~300 μm)安定き裂進展から不安定き裂進展へ遷移する破壊形態を示した。

破壊靱性値(K_{IC})は、ASTM E399に準じ、図2に示すCT試験片を用いた引張試験を行って最大荷重(P_c)を求め、次式により算出した。

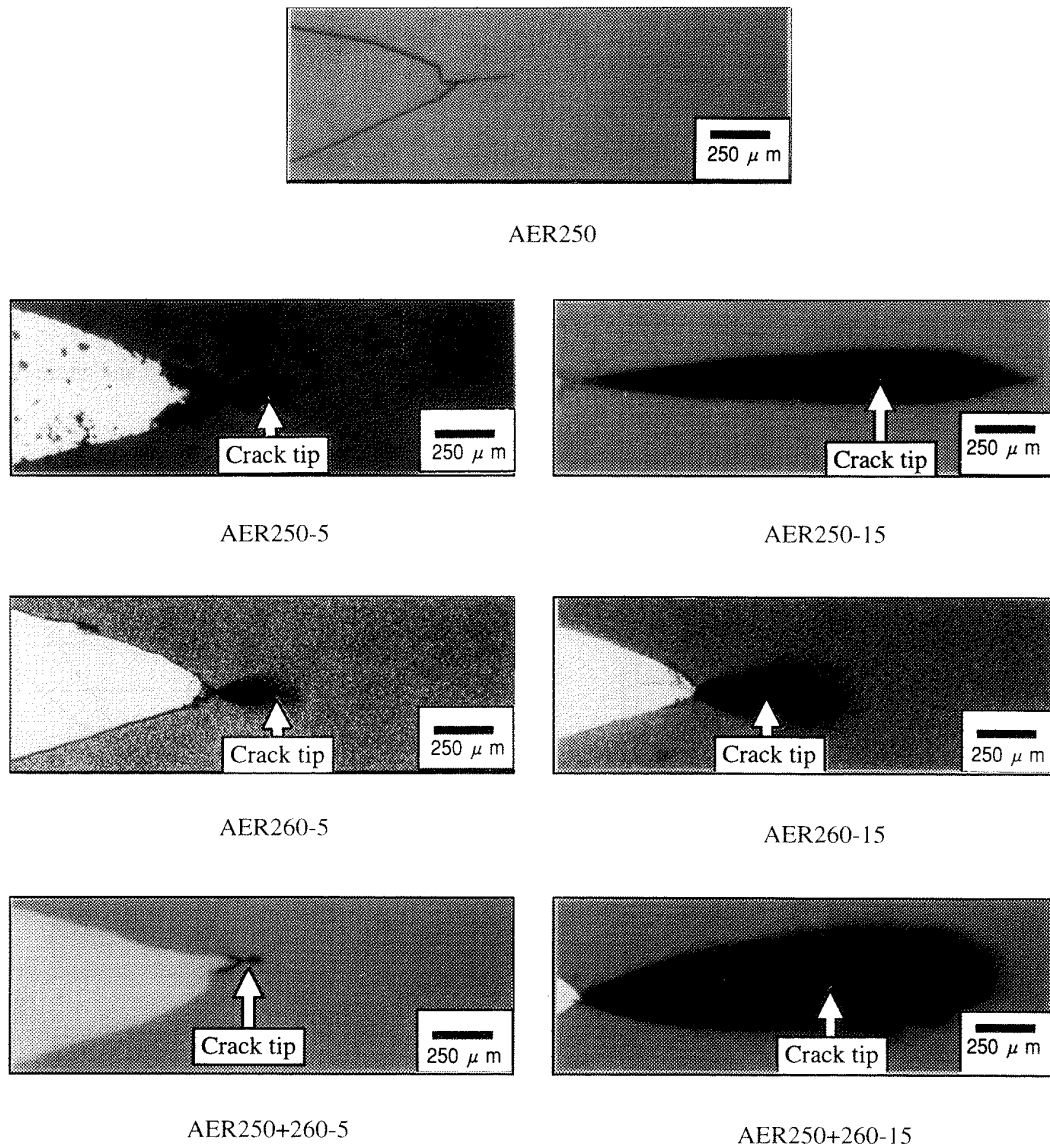


Fig. 3 Damage zone around a crack tip observed by a polarization microscope.

$$K_{IC} = X \cdot Y \cdot a^{\frac{1}{2}} \text{ [MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}\text{]}$$

$$X = \frac{P_c}{BW}$$

$$Y = \left(\frac{W}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{(2 + \frac{a}{W})}{(1 - \frac{a}{W})^{\frac{3}{2}}}$$

$$\times \left\{ 0.866 + 4.64\left(\frac{a}{W}\right) - 13.32\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14.72\left(\frac{a}{W}\right)^3 + 5.6\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right\}$$

ここで a , P_c , B は、それぞれき裂長さ、最大荷重、試験片の幅で、 X , Y は試験片の有効長さ形状係数である。また、この破壊靱性値 (K_{IC}) と平滑材から求めたヤング率 (E) を用いて次式により破壊エネルギー (G_{IC}) を算出した。

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2)$$

ここで E はヤング率、 K_{IC} は各ゴム強化エポキシ樹脂の

CT 試験片から求めた破壊靱性値である。各ゴム強化エポキシ樹脂により求めた破壊靱性値 (K_{IC})、ヤング率 (E) と破壊エネルギー (G_{IC}) については表 2 に示す。

2.3 顕微鏡観察 各ゴム強化エポキシ樹脂の CT 試験片に引張試験機を用いて負荷すると、荷重の増加と共にき裂先端部で微視的な損傷域（以後ダメージゾーンと呼ぶ）が形成される。ゴム強化エポキシ樹脂のダメージゾーンの形状を観察するため、CT 試験片を破壊直前まで負荷した後、除荷し、その試験片のき裂先端部分を低速切断機で切り出して薄片化（厚さ約 $100 \mu\text{m}$ ）した。この薄片により、き裂先端部のダメージゾーンとダメージゾーンの内部に形成されているキャビテーションを偏光顕微鏡を用いて観察した。図 3 に観察したダメージゾーンの形状を示す。また、各試験片のゴム粒子の粒径と分布状態は、AFM を用いて薄片の表面を観察することにより測定した。

3. 結果と考察

3.1 ゴム成分含有率が破壊靱性値に与える影響

ゴム成分含有率による破壊エネルギー (G_{IC}) の変化を図4に示す。図4に示したように、エポキシ樹脂にCTBNを添加することで、各ゴム強化エポキシ樹脂の破壊エネルギー (G_{IC}) が、ゴム成分含有率5wt%は約1～2倍、15wt%は3～7倍程度に向上されることがわかる。

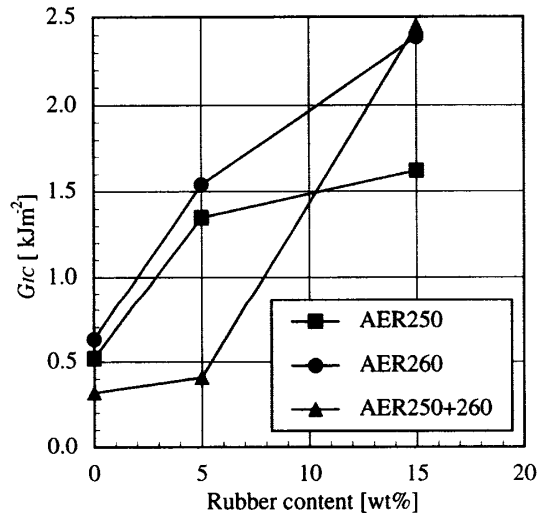


Fig. 4 Variation of fracture energy (G_{IC}) with rubber content.

3.2 き裂先端部のダメージゾーンの大きさが破壊靱性値に与える影響 図3に偏光顕微鏡を用いて撮影した各材料のき裂先端のダメージゾーンの写真を示す。ただし、未強化エポキシ樹脂については、マトリクス材による違いがほとんどないため、AER250の場合のみを示している。これより、未強化エポキシ樹脂ではダメージゾーンの形成は観察されなかったが、ゴム強化エポキシ樹脂のき裂先端部では、大きなダメージゾーンが形成されていることがわかる。ゴム強化エポキシ樹脂では、未強化エポキシ樹脂に比べてき裂先端周辺部ではるかに大きなダメージゾーンが形成されるため、この部分でのエネルギー散逸により未強化エポキシ樹脂よりも高い破壊靱性値を示すと考えられている。

き裂先端部のダメージゾーンの大きさと破壊靱性値の相関関係を調べるため、図5に示すようにき裂先端からき裂前方のダメージゾーンの端までの長さ (Length) と長さに垂直な方向の幅の最大値 (Width) を測定し、図6 (a), (b) に示した。試料の中には、徐荷した時点ですでにわずかな安定き裂進展(最大1.2mm)が生じているものがあったため、ダメージゾーンの長さとしては、ダメージゾーンの全長ではなく、き裂先端からダメージゾーンの端までの長さをとった。図6を見ると、各試験片のダメージゾーンの長さと幅はゴム成分含有率が増加すると共に大きくなることがわかる。また、本研究では、AER250とAER260の場合、ダメージゾーンの長さはAER250の方が大きい値を示すが、

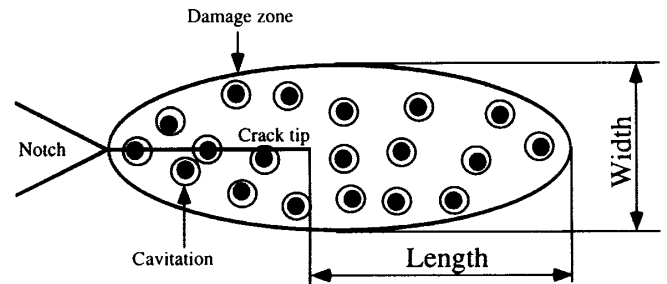
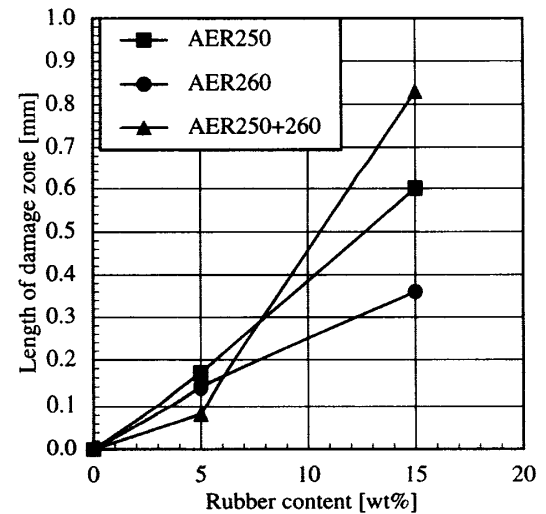
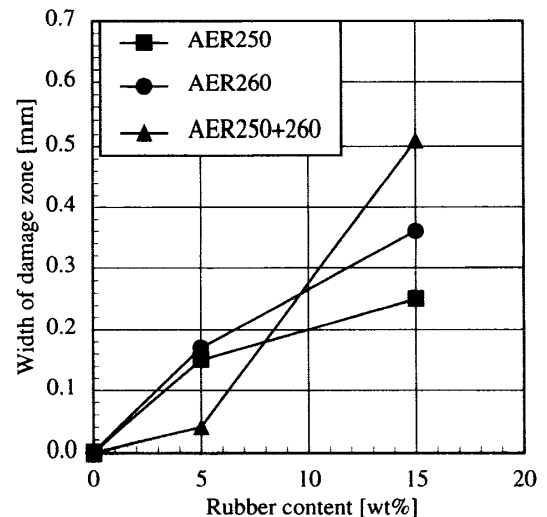


Fig. 5 Definition of length and width of damage zone.



(a) Length of damage zone



(b) Width of damage zone

Fig. 6 Length and width of damage zone with several rubber content.

幅は逆にAER260の方が大きい。これと破壊靱性値を比較すると、破壊靱性値は、ダメージゾーンの長さより、幅により密接な相関関係があると考えられる。AER250+260の

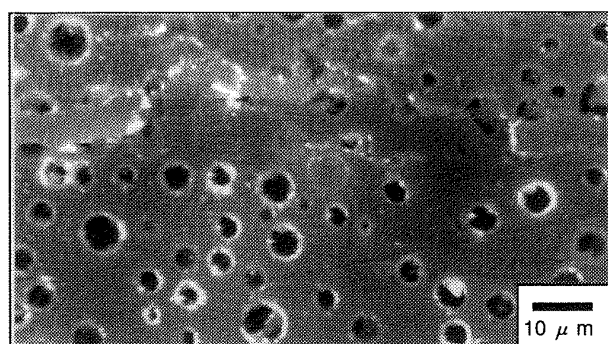
場合、ゴム成分含有率5wt%では、AER250やAER260よりもはるかに小さいダメージゾーンしか生じていないが、逆に、15wt%では、大きいダメージゾーンが発生した。また、ダメージゾーンの大きさは次に示すゴム強化エポキシ樹脂のゴム粒子の大きさと分布状態に依存していると思われる。

3.3 ゴム粒子の大きさと形成されるダメージゾーンの大きさの関係 次にAFMを用いて観察した各試験片のゴム粒子の粒径から、ゴム粒子の大きさとダメージゾーンの大きさの関係について調べた。代表的な例として、AER250-15の場合のダメージゾーン領域内部と外部のゴム粒子のAFMによる観察結果を図7 (a), (b) にそれぞれ示す。図7の(a)と(b)を比較すると、ダメージゾーン領域の内部のゴム粒子の大きさとダメージゾーン領域外部のゴム粒子の大きさが違うことが観察される。これは、ダメージゾーン内部のゴム粒子では、ゴム粒子内部にキャビテーションが発生して粒径が増大しているためであるが、この点については次節で考察する。

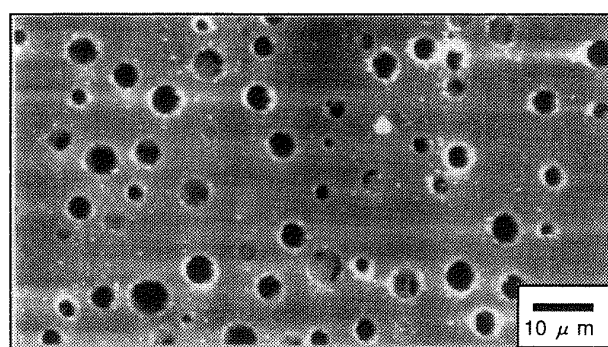
各試験片のAFM写真により求めたダメージゾーン領域の内部と外部の平均ゴム粒径の大きさを図8に示す。図8に示すようにゴム成分含有率が増加するとともにゴム粒径が大きくなっている。また、ゴム成分含有率が同じでもマトリクス材が異なると析出したゴム粒子の大きさが異なることがわかる。図9 (a), (b) に同じ15wt%のゴム含有率であるAER260-15とAER250+260-15のダメージゾーン外部のゴム粒子のAFMによる写真を、図10にAER250-15, AER260-15およびAER250+260-15のダメージゾーン外部のゴム粒子の粒径の分布割合を示した。AER250-15, AER260-15, AER250+260-15のゴム粒子の平均粒径は、それぞれ $4.2\text{ }\mu\text{m}$, $2.3\text{ }\mu\text{m}$, $2.7\text{ }\mu\text{m}$ である。以上のことより、同じゴム含有率の場合には、ゴム粒径が小さい方がダメージゾーン、破壊靱性値ともに大きくなることがわかる。

マトリクス材とCTBNの組合わせによって、析出するゴム粒子の粒径が変化する原因については、Chenら⁽⁴⁾やManzioneら⁽⁸⁾が相平衡論の立場から考察を行っている。すなわち、エポキシ樹脂にCTBNと硬化材を添加すると、その混合物が硬化を始める間、エポキシ樹脂の分子量が増加し、ゴム成分の分子はあるエポキシの単量体(monomer)の鎖と反応する。この二つの影響により、混合物の総エントロピーは減少し、ゴムの析出が生じる。相分離は相変化が始まる点(cloud point)で始まり、ゲル化が始まる点(gel point)で終わる⁽⁸⁾。また、相分離はエポキシ樹脂とCTBNの溶解度パラメータの差に依存する。すなわち、その差が大きいほど相分離しやすい⁽⁴⁾。

本研究で用いたCTBN(CTBN1300×8)の溶解度パラメータは、8.77であり、AER250樹脂のそれは、9.70である⁽⁴⁾。AER260の溶解度パラメータの測定データがないため、確かなことはわからないが、ゴム粒子の析出状態をみれば、AER250とCTBNの溶解度パラメータの差より



(a) Inside of damage zone



(b) Outside of damage zone

Fig.7 Dispersed rubber particles inside and outside of a damage zone observed by AFM (AER250-15).

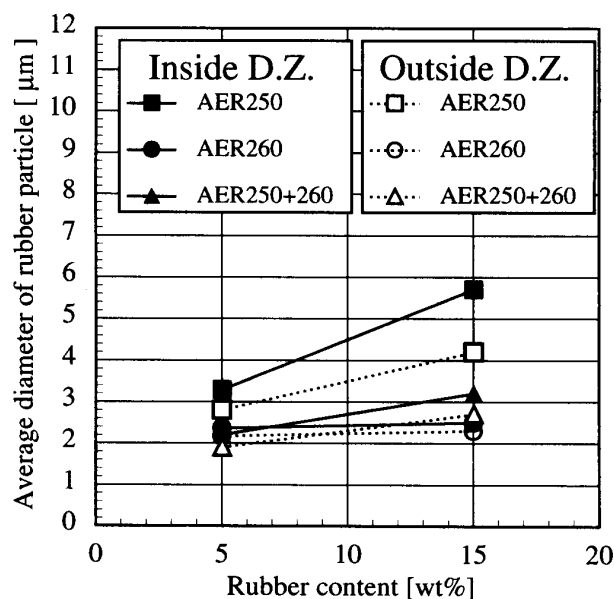
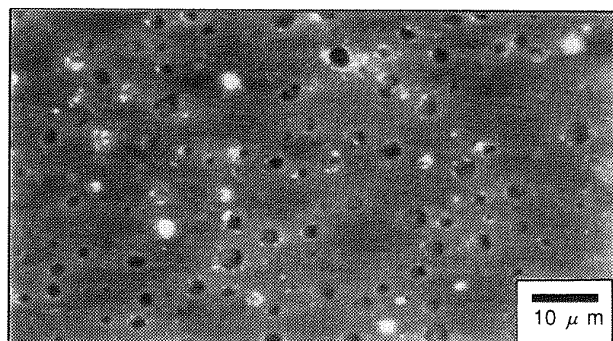


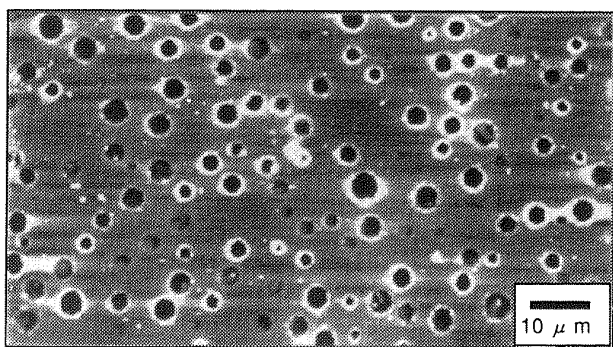
Fig.8 Average diameter of rubber particles for rubber-modified epoxies.

も大きいものと予測される。すなわち、相分離の起こりやすいAER250とCTBNの組み合わせの場合の方が、AER260

とCTBNの場合よりもより、エポキシの硬化の早い段階で相分離が始まるために、析出したゴム粒子の合体が促進され粒子が大きく成長したものと予測される。



(a) AER260-15



(b) AER250+260-15

Fig.9 Shapes of rubber particles for rubber-modified epoxies observed by AFM.

3.4 高靱化機構 ゴム強化エポキシ樹脂の高靱性発現のメカニズムについては様々な仮説がある。代表的なものとして、ゴム粒子中に発生するキャビテーションやゴム粒子間のマトリックスに生じるせん断バンドによる高靱化機構がある⁽¹⁾。

そこで、本研究で用いたゴム強化エポキシの高靱化機構を調査するため、試験片の薄片を用いてき裂先端部でのダメージゾーン領域の内部を偏光顕微鏡で観察した。AER250-15とAER250+260-15のダメージゾーン領域の内部と外部の境界付近の写真を図11に示す。図11をみると、はっきりとゴム粒子中に発生しているキャビテーションが観察できるが、マトリックス中のせん断バンドは見られない。したがって、本研究でのゴム強化エポキシ樹脂の高靱化機構は主にキャビテーション発生によるエネルギー散逸であると考えられる。ダメージゾーン中のキャビテーションの発生状態をより定量的に理解するために、本研究で一番靱性値が高かったゴム成分含有率15wt%の試験片について、き裂先端から末端までのダメージゾーン中心線に沿って、キャビテーション発生率を調べた。測定は偏光顕微鏡写真から一辺60 μmの正方形内のゴム粒子数とその中の

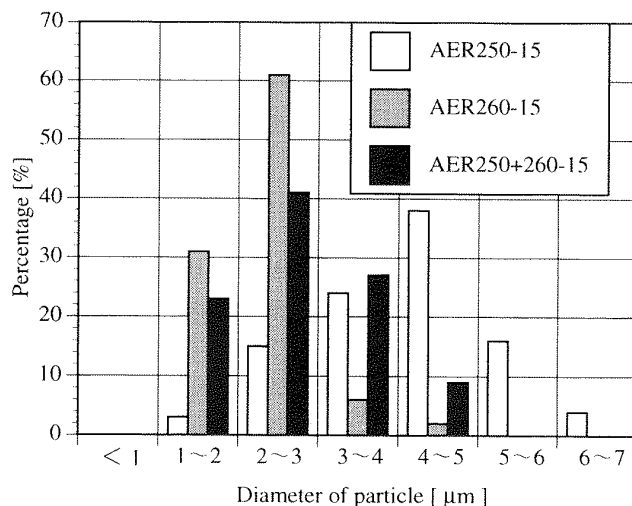
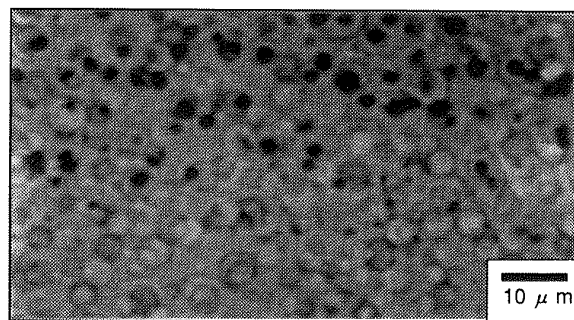
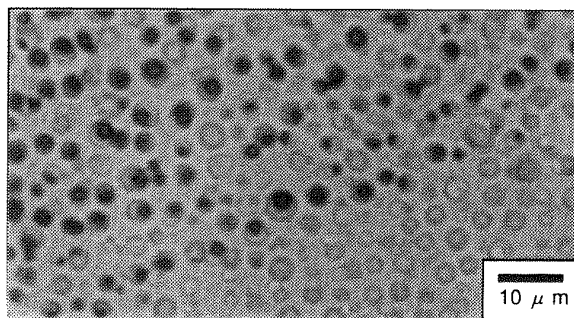


Fig.10 Distribution of particle diameter for rubber-modified epoxies.



(a) AER250-15



(b) AER250+260-15

Fig.11 Rubber particles around the boundary between the inside and the outside of a damage zone observed by a polarization microscope.

キャビテーション発生粒子数を数えることにより行った。AER250-15は、ゴム成分粒子が112個中にキャビテーションが発生したゴム粒子数110個、AER260-15は201個中に146個、AER250+260-15は184個中に178個であった。ゴム成分含有率15wt%の各ゴム強化エポキシ材の破壊靱性値

は、AER250+260-15, AER260-15, AER250-15 の順に高いことから、単位体積あたりにより多くの点でキャビテーションが発生することが破壊靱性値を上昇させるのではないかと考えられる。次にAER250-15のダメージゾーン領域内部のき裂先端からダメージゾーン端部まで(0~0.6mm)の中心部付近におけるゴム粒子のキャビテーション発生率と発生したキャビテーションの直径の分布を図12(a), (b)に示す。図12(a), (b)をみるとダメージゾーン中のキャビテーションの大きさは平均2.3 μm で、キャビテーションの発生率はき裂端部から距離0.5mmの地点で顕著に減少していることがわかる。また、形成されたキャビテーションは、ダメージゾーン内でその大きさがほぼ一定である。このことより、き裂前方のx軸上の応力は、ダメージゾーン内ではほぼ一定ではないかと考えられる。そこで、き裂先端の塑性域内部で応力が降伏応力に等しい一定値とするDugdaleモデルを用いて、ダメージゾーン内のx軸上の応力を推定した。すなわち、Dugdaleモデルでは、

$$K_{\sigma} + K'_{\sigma} = 0$$

ここで、 K_{σ} : CT試験片の応力拡大形数

$$K'_{\sigma} = -\frac{2\sigma_{ys}\sqrt{\pi c}}{\pi} \cos^{-1}\left(\frac{a}{c}\right)$$

a: き裂長さ

c: き裂長さ + 塑性域長さ

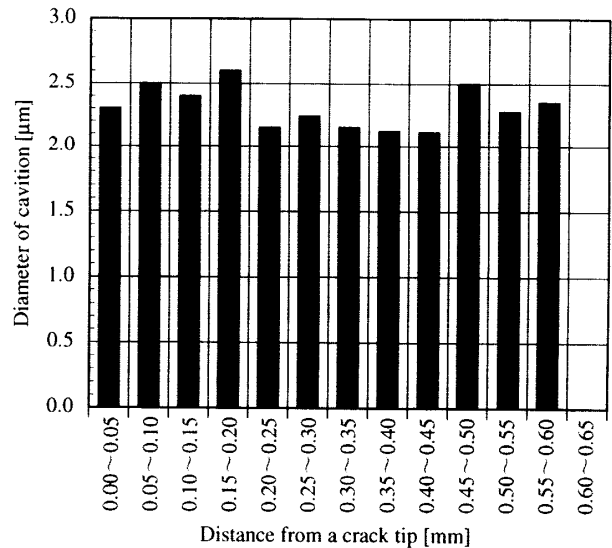
σ_{ys} : 降伏応力

Dugdaleモデルは、通常、塑性域寸法を求め、応力拡大係数を修正するために用いられるが、ここでは降伏域とダメージゾーンは一致すると考えられることから、ダメージゾーンの長さから降伏応力を推定したことに注意されたい。このDugdaleモデルにより求めた降伏応力は41.24MPaである。また、平滑材の引張試験においては、38.2MPaで応力-ひずみ線図がわずかに線形からはずれた後、42.5MPaで破断した。さらに、破断後の破面は全面に渡って白化した状態になった。この線形からはずれた応力あるいは破断時の応力は、Dugdaleモデルから求めた降伏応力と良く一致しており、ダメージゾーン内の応力がほぼ一定であるという仮定を間接的に裏付けていると考えられる。

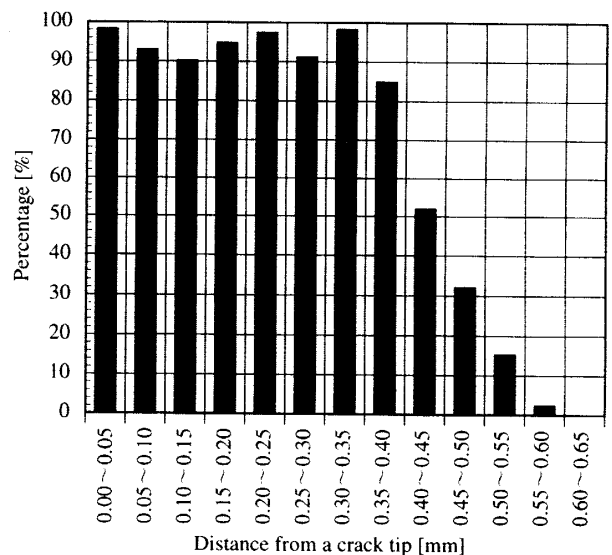
4. 結 論

2種類のエポキシ樹脂とそれらを混合したエポキシ樹脂の合計3種類のゴム強化エポキシ樹脂の引張試験および各種顕微鏡の観察の結果、以下のような結論が得られた。

(1) ゴム強化エポキシ樹脂の破壊靱性値はき裂先端に形成されるダメージゾーンの大きさと強い相関関係があり、特にダメージゾーンの幅との関係が大きい。



(a) Distribution of cavitation size



(b) Distribution of cavitation ratio

Fig.12 Distribution of cavitated particles ahead of a crack tip in AER250-15.

(2) 同じゴム粒子含有率のゴム強化エポキシ樹脂では、析出したゴム粒子の粒径が小さく、単位体積あたりのゴム粒子のキャビテーション発生数が多い方が、ダメージゾーン、破壊靱性値とも大きくなる傾向がある。

(3) き裂先端に形成されたダメージゾーン内部のゴム粒子のキャビテーション発生率とその大きさを観察した。その結果、き裂先端付近のダメージゾーン内部でのキャビテーションの大きさの分布はほぼ一定になることがわかった。このことはダメージゾーン内部の応力が降伏応力に等しく、ほぼ一定値であることを示していると考えられる。そこで、き裂先端の塑性域内部の応力が降伏応力に等しいとするDugdaleモデルを用いて、ダメージゾーン内のx軸上の応力を推定した。

謝 辞

本研究を行うにあたって、CTBNを提供していただいた宇部興産（株）に記して感謝する。

文 献

- (1) Reza, B. and Raymond, A. P., *Polym.*, **37** (1996), 4529-4538.
 - (2) Yee, A. F. and Pearson, R. A., *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), 2462-2474.
 - (3) Pearson, R. A. and Yee, A. F., *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), 2475-2488.
 - (4) Chen, T. K. and Jan, Y. H., *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), 111-121.
 - (5) Daghyani, H. R., ほか3名, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** (1994), 1330-1333.
 - (6) Kinloch, A. J., ほか3名, *Polym.*, **24** (1983), 1341-1354.
 - (7) Bascom, W. D., *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 2657-2664.
 - (8) Manzione, L. T. and Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26** (1981), 889-905.
 - (9) 東藤, 高橋, 九大応用研所報, 82 (1997), 145-156.
 - (10) Low, I. M. and Mai, Y. W., *Comp. Sci. & Tech.*, **33** (1988), 191-212.
 - (11) Kinloch, A. J. and Hunston, D. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (1987), 131-139.
 - (12) Garg, A. C. and Mai, Y. W., *Comp. Sci. & Tech.*, **31** (1988), 179-223.
 - (13) Sue, H. J., *Polym. Eng. & Sci.*, **26** (1991), 275-288.
-