

高性能・高機能複合材用エポキシ樹脂の
強靱化に関する研究

2006年3月

渡辺 秀一

横浜国立大学附属図書館



11734456

51



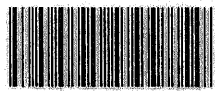
寄贈者：武山秀一

11734456
高性能・高機能複合材用エポキシ樹脂
の強靱化に関する研究

37751
1A

高性能・高機能複合材用エポキシ樹脂の 強靱化に関する研究

横浜国立大学附属図書館



11734456

2006年3月

武 山 秀 一

目次

第1章 緒言 航空機構造部材と破壊靱性について	
1-1. 航空機構造部材	1
1-2. フィレット形成性について	11
1-3. マトリックス樹脂の強靱化について	13
1-3-1. ゴム・エラストマーによる改質	13
1-3-2. 熱可塑性樹脂による改質	15
1-3-2-1. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンによる改質	16
1-3-2-2. ポリエーテルイミドによる改質	17
1-3-2-3. ポリフェニレンオキシドによる改質	17
1-3-2-4. ポリカーボネートによる改質	18
1-3-2-5. ポリエステルによる改質	18
1-3-2-6. スチレン- <i>N</i> -フェニルマレイミド交互共重合体による改質	19
1-4. 本研究の目的	19
1-5. 参考文献	21
第2章 自己接着性の発現	
2-1. 緒言	26
2-1. 実験	27
2-1-1. 試料	27
2-1-2. 測定	29
: Lamella 法, Sessile Drop 法, Pendant Drop 法	
2-1-2-2. フィレットの高さの実測	32
2-1-2-3. カーブフィット	32
2-2. 結果と考察	32
2-2-1. フィレット形成性について	32
2-2-2. 密度の値の信頼性	33
2-2-3. 接触角の値	33
2-2-4. フィレット形成の経時変化と温度の関係,	36
2-2-5. フィレット形成時間についての考察	37
2-3. 結論	44
2-4. 参考文献	44
第3章 カルボキシル基を含むアクリロニトリル-ブタジエンゴムによる複合材料用エポキシ樹脂の強靱化	
3-1. 緒言	46
3-2. 実験	47
3-2-1. 試料	47
3-2-2. カルボキシル変性ニトリルゴムの分画	47
3-2-3. エポキシ樹脂硬化物の作製	47
3-2-4. 測定	47
3-3. 結果と考察	49

3-3-1. カルボキシル変性ニトリルゴムの分画	49
3-3-2. エポキシ樹脂硬化物の物性	49
3-3-3. 改質系硬化物の SEM および TEM によるモルホロジー	52
3-3-4. 硬化物の動的粘弾性測定	56
3-4. 破壊靱性向上のメカニズムについて	56
3-5. 結論	61
3-6. 引用文献	61
第4章 ポリジメチルシロキサンと <i>N</i> -フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体から成るマルチブロック共重合体による複合材料用エポキシ樹脂の強靱化	
4-1. 緒言	63
4-2. 実験	64
4-2-1. 試料	64
4-2-2. 測定装置	64
4-2-3. ポリ[ポリ(<i>N</i> -フェニルマレイミド- <i>alt</i> -スチレン)- <i>block</i> -ポリジメチルシロキサン](PMSZ)の合成	66
4-2-4. 硬化物の作製・硬化条件	66
4-3. 結果と考察	68
4-3-1. ポリ[ポリ(<i>N</i> -フェニルマレイミド- <i>alt</i> -スチレン)- <i>block</i> -ポリジメチルシロキサン](PMSZ)の合成結果と性質	68
4-3-2. PMSZ で改質したエポキシ樹脂硬化物の物性	68
4-3-3. 改質系硬化物の SEM によるモルホロジー観察	73
4-3-4. 粘弾性の評価	77
4-3-5. 破壊靱性向上のメカニズムについて	77
4-4. 結論	81
4-5. 引用文献	81
第5章 ポリオキシエチレンと <i>N</i> -フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体から成るマルチブロック共重合体による複合材料用エポキシ樹脂の強靱化	
5-1. 緒言	84
5-2. 実験	84
5-2-1. 試料	84
5-2-2. 測定装置	85
5-2-3. ポリ[ポリ(<i>N</i> -フェニルマレイミド- <i>alt</i> -スチレン)- <i>block</i> -ポリオキシエチレン](PMSE)の合成	85
5-2-4. 硬化物の作製・硬化条件	88
5-3. 結果と考察	88
5-3-1. ポリ[ポリ(<i>N</i> -フェニルマレイミド- <i>alt</i> -スチレン)- <i>block</i> -ポリオキシエチレン](PMSE)の合成結果と性質	88
5-3-2. PMSE で改質したエポキシ樹脂硬化物の物性	88
5-3-3. 改質系硬化物の SEM によるモルホロジー観察	91
5-3-4. 粘弾性の評価	92

5-3-5. 破壊靱性向上のメカニズムについて	98
5-4. 結論	100
5-5. 引用文献	100
第6章 ポリオキシエチレンとN-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体からなるマルチブロック共重合体の <i>in situ</i> 生成による酸無水物硬化エポキシ樹脂の強靱化	
6-1. 緒言	102
6-2. 実験	102
6-2-1. 試薬	102
6-2-2. 測定	103
6-2-3. エポキシ樹脂硬化物の作製	103
6-3. 結果および考察	103
6-3-1. エポキシ樹脂硬化物の物性	103
6-3-2. SEM によるモルホロジー観察	113
6-3-3. 硬化物の動的粘弾性測定	121
6-4. 結論	122
6-5. 参考文献	126
第7章 ポリオキシエチレンをグラフト鎖とする交互型N-フェニルマレイミド-スチレングラフト共重合体によるエポキシ樹脂の強靱化	
7-1. 緒言	127
7-2. 実験	128
7-2-1. 試薬	128
7-2-2. 測定	128
7-2-3. α - <i>p</i> -ビニルベンジル- ω -メチルポリオキシエチレン(VBPEG)の合成	128
7-2-4. ポリ(N-フェニルマレイミド- <i>alt</i> -スチレン)- <i>graft</i> -ポリオキシエチレン (g-PMSE)の合成	130
7-2-5. エポキシ樹脂硬化物の作製	130
7-3. 結果および考察	132
7-3-1. ポリ(N-フェニルマレイミド- <i>alt</i> -スチレン)- <i>graft</i> -ポリオキシエチレン(g-PMSE)の合成結果と性質	132
7-3-2. エポキシ樹脂硬化物の物性	132
7-3-3. SEM によるモルホロジー観察	134
7-3-4. 破壊靱性向上のメカニズムについて	134
7-4. 結論	139
7-5. 引用文献	139
第8章 総括	
8-1. 結論	141
8-2. 今後の展望	144
著者の学業業績	147
謝辞	148

第1章. 緒言

1-1. 航空機構造部材

近年、航空機は大型化する一方、使用燃料の低減によるエネルギーコストの削減が望まれている。そのため、2010年には、金属以外の材料としての複合材料の使用量は、航空機全体の重量の25%から50%に達すると考えられている(Fig. 1)。しかし、現在の材料コストから考えた複合材料の使用量の限界は20%であると推定されている¹。Fig. 1に示す様に、航空機材料の複合材比率は年々増加の傾向を示すが^{1,2}、その傾向を支えるには部材の高性能化や、可能な限りの不要要因を排除した複合部材創生に関する技術開発が必要である。

航空機の構造部材には、金属材料以外に炭素繊維とハニカムコアからなる複合部材であるハニカム部材があり、フラップ(Flap)などの様々な航空機部材に用いられている(Fig. 2)。これらは、破壊靱性と言う観点から見ると、フラップ等を構成する部材である2次構造材とそれより靱性の高い1次構造材に分けられる。例えば垂直尾翼(Vertical Tail)を構成する部材は1次構造材である。Fig. 3にはハニカム部材と炭素繊維プリプレグの現在行なわれている接合方法を示す。ハニカム構造部材の製造では、一般に炭素繊維にエポキシ樹脂などのマトリックス樹脂を含浸したプリプレグ部材とノーメックスハニカム部材(ノーメックス繊維をフェノール樹脂で固めたハニカム部材)を、シート状接着剤を介して接合する。炭素繊維プリプレグとハニカムを組み合わせて航空機の複合材料を成型する方法には、Fig. 4に示す様な「ハンドレイアップ法(Hand lay-up method)」がある。成型方法を、順を追って述べると、まず部材をカットし、積層工程で航空機機体の一部である型(モールド)上で積層し、バギング工程(Fig. 5参照)にてボイド除去と真空圧着を行ない、オートクレーブにて加圧・加熱成型(0.3MPa, 2°C/minで180°Cまで昇温し180°Cで2時間加熱)をする。この方法は、ハニカム複合部材のみならず炭素繊維のみからなる部材の製造で用いられている。ハンドレイアップ法では先に述べた様に、プリプレグ部材とハニカム部材を、シート状接着剤を介して接合するが、接合部分ではフィレット(Fillet)と呼ばれる樹脂の盛り上がり形成され、このフィレットにより平面の炭素繊維プリプレグ硬化面とハニカム壁の垂直面が接合されている³⁻⁶(Fig. 6)。

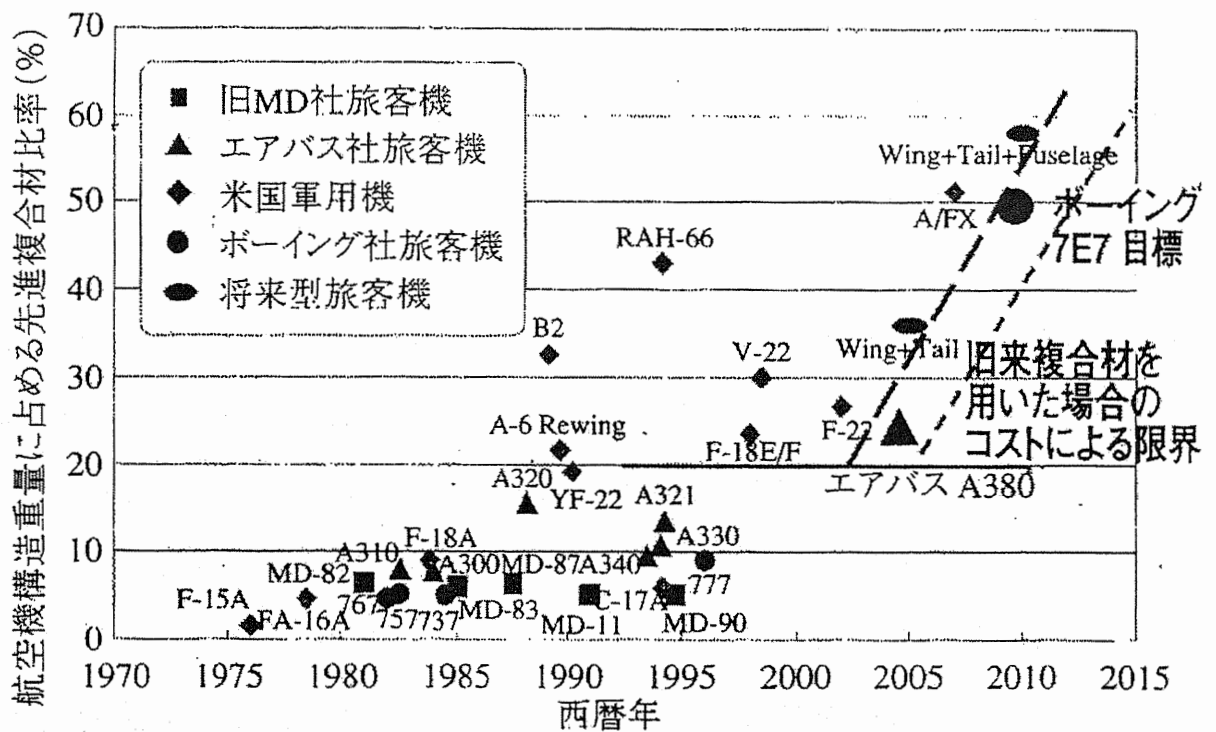


Fig. 1 Expected usage of composites for airplane structural materials

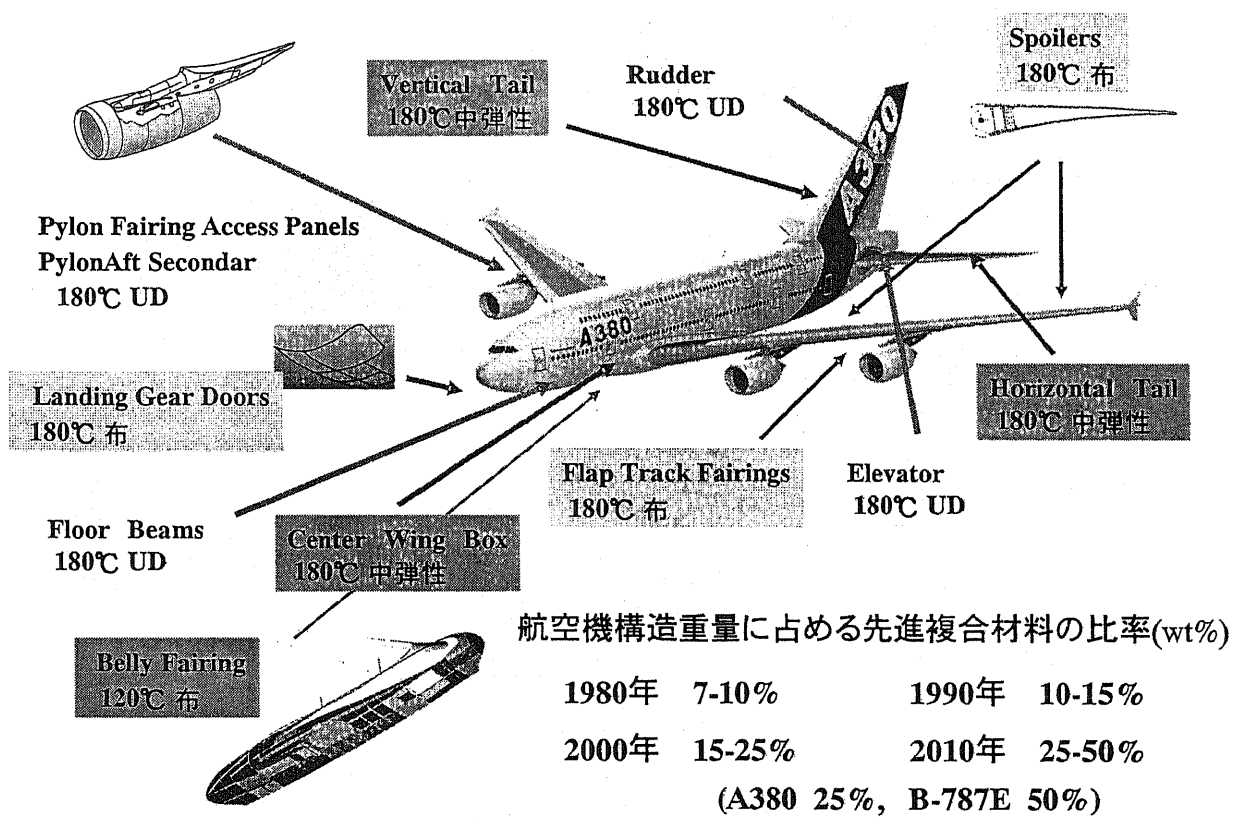
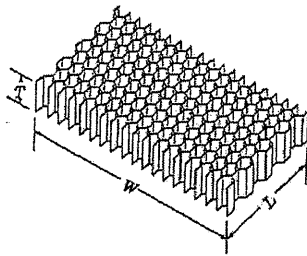
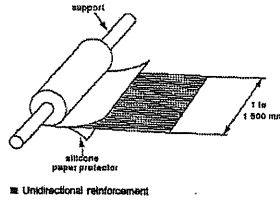


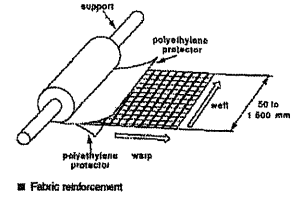
Fig. 2 Prepreg application for specific airplane parts



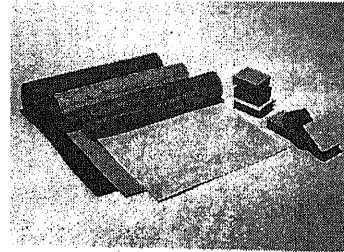
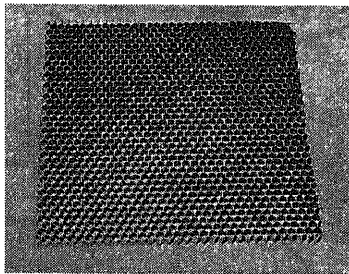
Honeycomb



UD Prprg.



Wovrn Prprg.



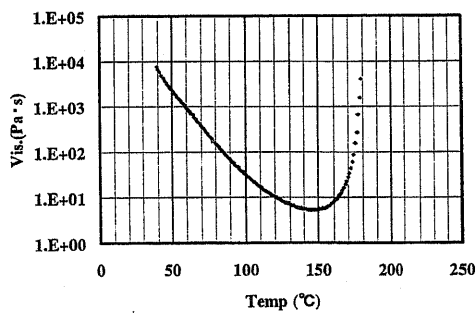
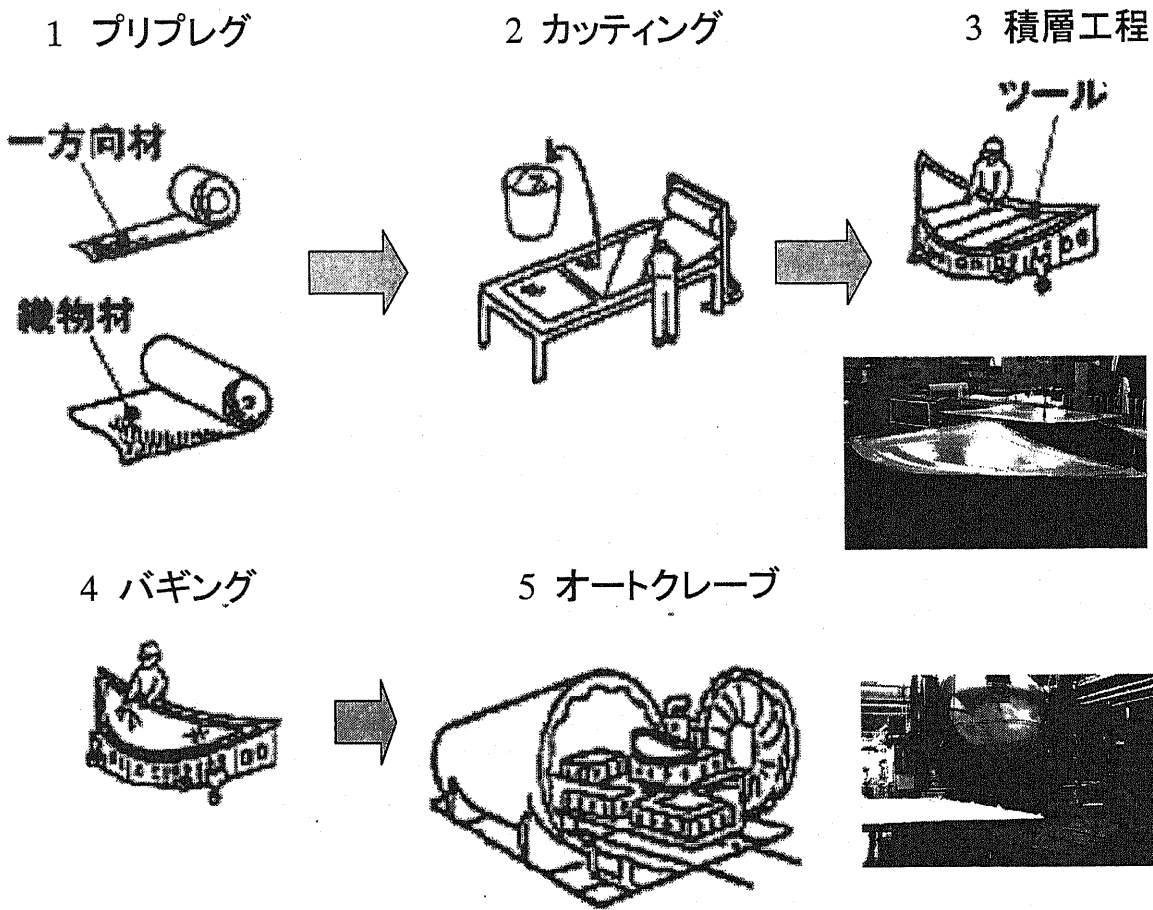
Seat-Adhesive

Prepreg

Honeycomb

(Nomex fiber/Phenol resin)

Fig. 3 Honeycomb core composite



マトリックス樹脂の硬化粘度曲線

0.3MPa /
2°C/min from R.T. to 180°C+180°C/120min

Fig. 4 Hand lay-up method

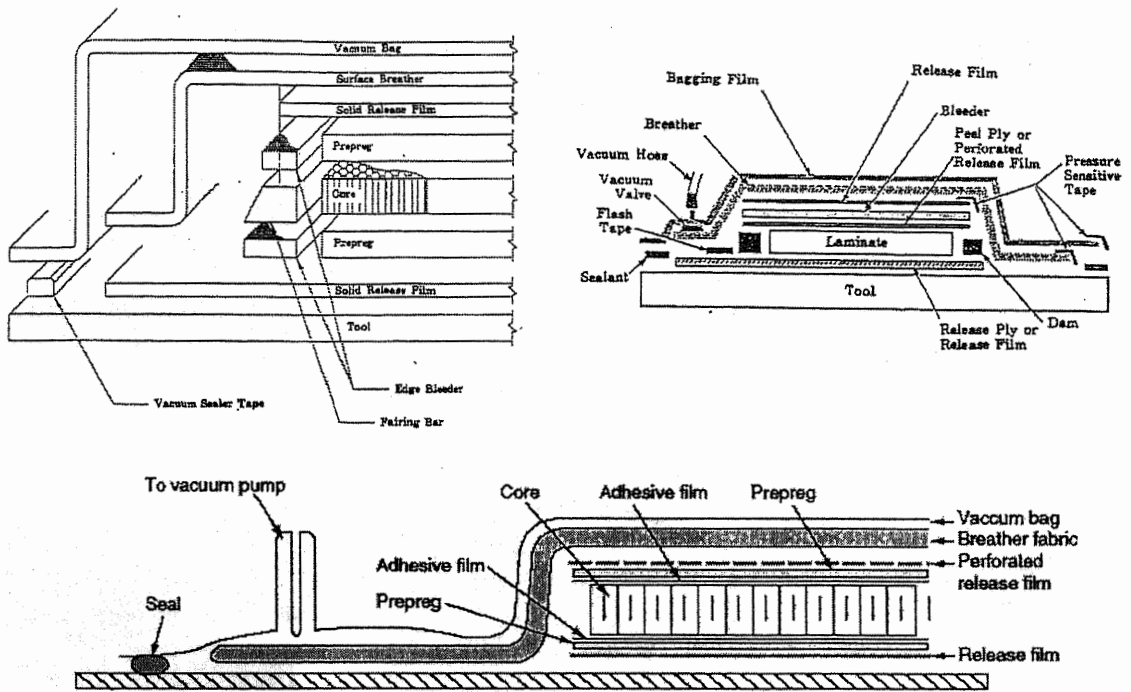


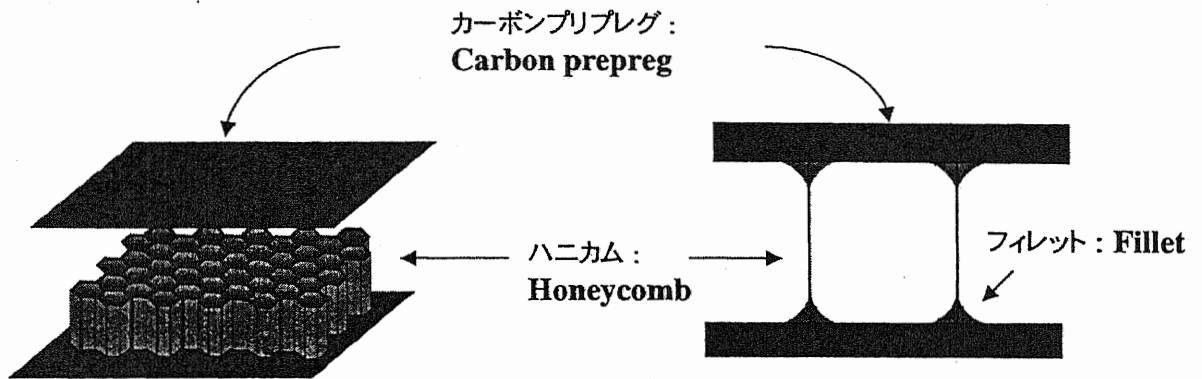
Fig. 5 Bag lay-up manufacturing of honeycomb core sandwich panel

航空機の軽量化を目指した高性能化と高機能化の方法の一つには、シート状接着剤を省略し、炭素繊維に含浸されているマトリックス樹脂(炭素繊維に含浸している樹脂)が接着剤としての役割をなすことが考えられる。この特性が実現できれば、軽量化に加えて、産業上、工程の簡略化や省資源化、しいては製造コストの削減に結び付けられる。例えば、航空機の部材重量を計算してみると、市販のシート状接着剤の平均重量が約 170g/m^2 であるから、10% から 20% の軽量化となる。

ところで、ハニカム部材を構成する「プリプレグ部材」は、Fig. 4 に示す様な一般的な製造方法で作製される事を先に述べた。プリプレグへ含浸される樹脂には、エポキシ樹脂⁷⁻¹¹、ビスマレイミド樹脂¹²、シアネート樹脂¹³ の様な熱硬化性の樹脂材料が用いられる。これらの樹脂を「マトリックス樹脂」と言う。特に、エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂の中でも汎用として、航空機用マトリックス樹脂のみでなく、電子・電気材料分野などで多用されている¹⁴⁻¹⁶。エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂がマトリックス樹脂として使われる理由は、未硬化時に低粘度で「タック・ドレープ」を付与する性質に優れ、硬化後には、高強度でかつ耐熱性がある材料が要求されるためである。プリプレグの製造方法としては、樹脂を溶剤に溶解して繊維に含浸させるウエット法や、無溶剤の樹脂を加熱して粘度を下げて、圧力によって繊維に含浸させるホットメルト法がある⁶。特に対環境性を重視する傾向から、近年では、ホットメルト法による作製にシフトしている(Fig. 7)。ここで、航空機用途としてはアクリロニトリル繊維から製造される PAN 系の炭素繊維が使用されていることを述べておく。PAN 系の炭素繊維は比強度がスチールの 5 倍ほどあり、軽量で高強度である(Fig. 8)。

さて、炭素繊維に含浸されているマトリックス樹脂が接着剤としての役割をする事を「自己接着性」と呼ぶ。自己接着性に関しては、1990 年代にいくつかの研究がなされている¹⁷。また、自己接着に関する特許も幾つか出願されている^{18-21, 23}。

自己接着性の評価は、Fig. 9 に示すような垂直引張試験による評価、クライミングドラム試験による剥離力の評価の両方があり、どちらの特性もある水準を満たさなければならない。Fig.9 では、垂直引張試験、クライミングドラム剥離試験の治具と試験での力の方向を示す。



接着層を省きプリプレグに含まれる樹脂
(Matrix resin)がフィレットを形成し接着する : 自己接着性

接着層を省く事での軽量化効果
約10~20%/m²の重量減

Fig. 6 The role of fillet for adhesion of honeycomb core sandwich panel

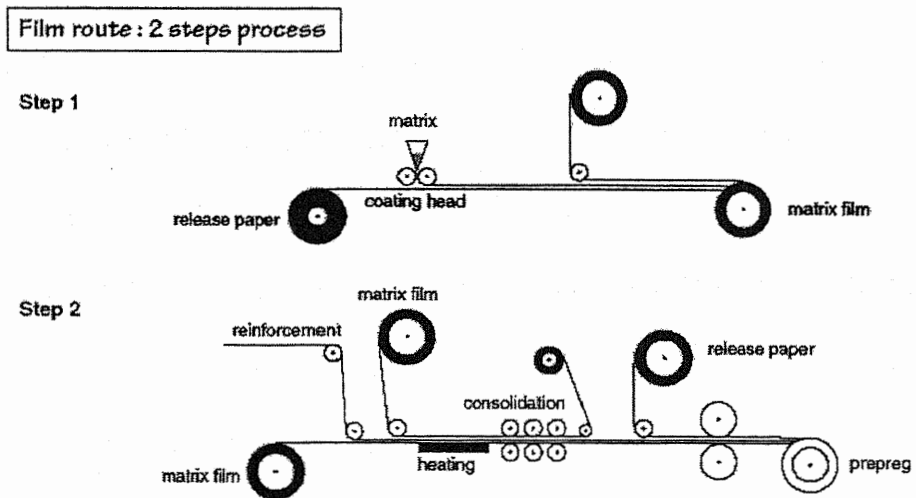
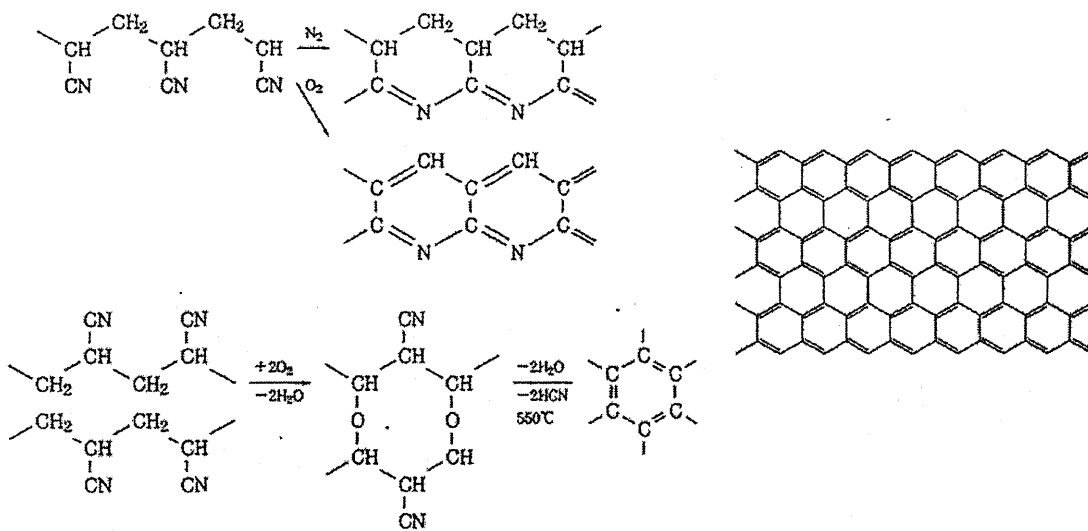
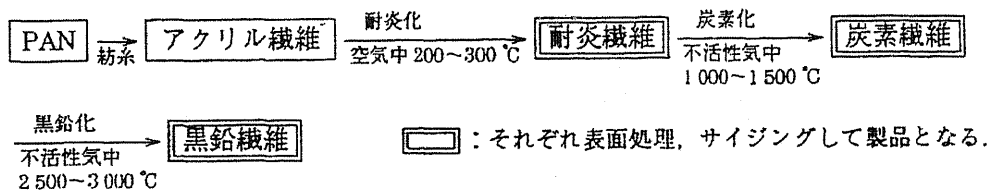
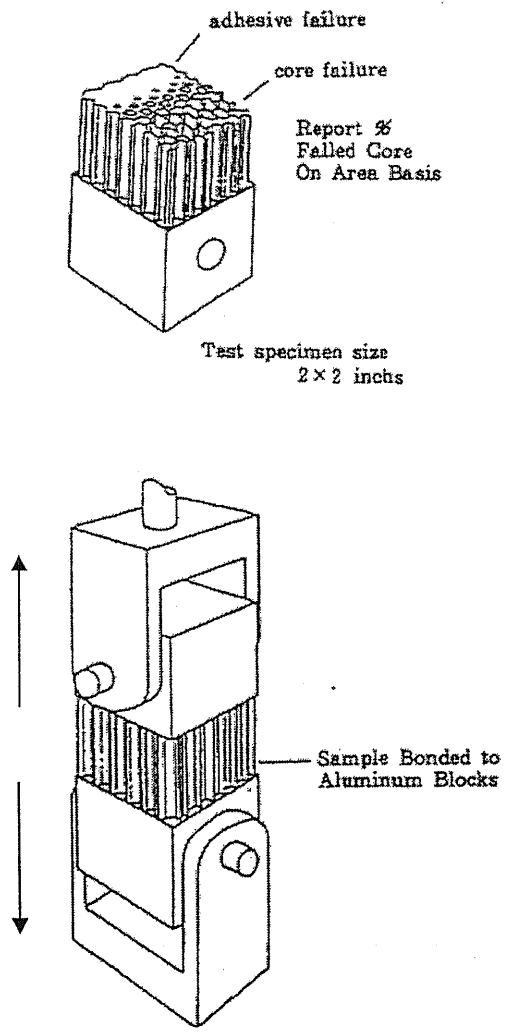


Fig. 7 Manufacturing processes of prepreg

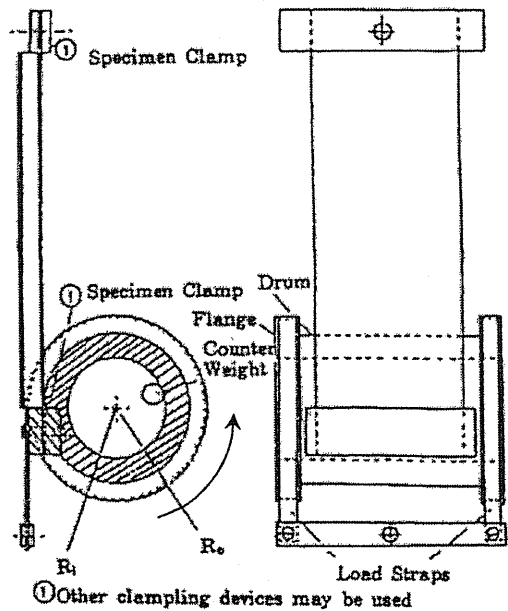
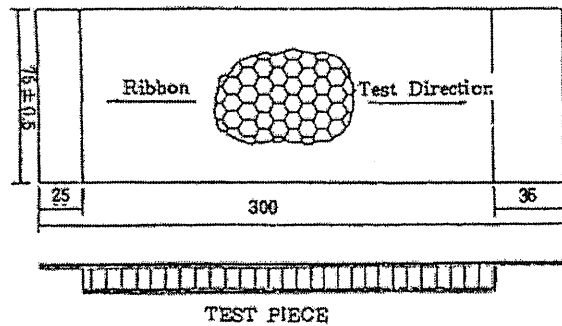


材 料	密度(g/cm ³)	引張強さ(kg/mm ²)	弾性係数(kg/mm ²)	比強度(cm×10 ⁶)	比弾性率(cm×10 ⁶)
E ガラス繊維	2.63	175	7 000	6.7	265
ホウ素繊維	2.54	350	35 000	13.5	1 350
スチール繊維	7.75	280~420	21 000	3.6~ 5.3	265
炭素繊維(高強度)	1.84	230~265	21 000~28 000	13 ~15	1 300~1 500
炭素繊維(高弾性率)	2.00	140~210	35 000~42 000	7 ~10.5	1 800~2 100

Fig. 8 Carbon fiber manufacturing process and its physical properties



垂直引張試験



クライミングドラム試験

Fig. 9 Adhesion test methods of honeycomb core sandwich panel

垂直方向の引張力に関しては、フィレットの高さなどに関連付けた報告がある¹⁷。また、剥離力に関しては、最近、岡田等がハニカム面に残存する樹脂の面積との関連を報告している¹⁸。さらに W. L. Hedges 等は、熱可塑性樹脂のパウダーを使用した系で粘度との関連を報告している²⁴。しかしながら、自己接着性の発現機構に関しては、樹脂の粘度との関連や、樹脂のフロー性と関連付けられたりしているものの^{25, 26}、マトリックス樹脂の組成とフィレット形成のメカニズムや自己接着性の発現機構に関してはあまり議論されていない。

本研究は、このような産業上の背景に基づき、エネルギーコストの削減の観点から、自己接着性の付与でのシート状接着剤の省略(高機能)による軽量化と、複合材料使用量の増加に伴う航空機構造部材の性能向上(高性能)を目指し、これらの高機能と高性能を兼ね備える「エポキシマトリックス樹脂」を開発するために、1. 自己接着性の現象解明 2. 破壊靱性向上と高弾性率、高強度の両立を目的に検討を進めた(Fig. 10)。

1-2. フィレット形成性について

マトリックス樹脂は、硬化過程において硬化開始温度までは粘度が低下し、硬化が開始すると粘度が上昇する(Fig. 4 下)。フィレットの生成については、樹脂の粘度が重要な役割を演じていると考えられていて、たとえば、フローナンバーと言う概念を実用的に導入して、フローナンバーが一定以上であれば、フィレットが十分に形成されるとの見方もある²⁶。しかしながら、どのような樹脂をもってきてもフィレット形成は同じであるのか、樹脂の種類が変わればフィレットの生成が影響されるのかに関する詳細な報告は見当たらない。自己接着性を満足させるためには、フィレットが十分に形成される必要があると推測されるが、フィレット形成は、マトリックス樹脂が硬化過程でハニカム壁面を濡らして行く段階で形成されることが予測されるため、樹脂のハニカム壁面に対する濡れ性、樹脂の表面自由エネルギーと関連するものと予測される。そこで、自己接着性を発現するためには、フィレットがいかに形成されるかを材料の濡れ性の関係から検討する必要がある。

上側のフィレット形成に関しては、重力の影響で、その生成過程は複雑となるので、ここでは、下側のフィレット形成について詳細に検討を行なった。

背景

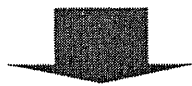
エネルギーコストの削減

軽量化 接着剤の省略

自己接着性の付与

メカニズムの解明

樹脂特性との関連づけ



最適なマトリックス樹脂の決定

複合材使用量の増加

航空機構造材の性能向上

マトリックス樹脂の弾性率・強度向上



マトリックス樹脂の破壊靱性向上

目的 自己接着性の現象解明 (高機能)

破壊靱性向上と高弾性率、高強度の両立(高性能)

目標値 自己接着性 : 平面引張強さ >600psi (Fillet >0.6mm)

破壊靱性 K_{IC} >1.5, 曲げ弾性率 >3.5GPa, 強度変化 少

加工性 低粘度、少量の改質剤(Modifier)使用

Fig. 10 The objective of this study

1-3. マトリックス樹脂の強靱化について

フィレットに関する結果が、エポキシ樹脂を使用する範囲であれば界面エネルギーの違いは小さいため、フィレット形成高さは樹脂によらず一定となると結論されるのであれば、もう一つの重要な目的である「高性能マトリックス樹脂」の特性検討が課題となる。そこで、複合材マトリックス樹脂に要求される重要な特性である「破壊靱性の向上と硬化物の曲げ特性」の両立に焦点をあてて検討を進めた。破壊靱性の向上と高強度特性との両立は、相反する特性であり、その両立は色々な方法が検討されている²⁷⁻³⁷。また、破壊靱性の発現機構に関しても種々の書籍にて述べられている³⁸⁻⁴⁰。

ここでは、破壊靱性の向上に関して一般的に述べられている内容を概説しておく。

1-3-1. ゴム・エラストマーによる改質

エポキシ樹脂を連続相とし、ゴム・エラストマーを分散相として強靱化をする場合、その機構は、分散相によるエネルギー吸収や亀裂成長の抑制によると考えられてきた。現在では、それに加えて分散相への応力集中によるキャビテーションとそれに続く連続層のせん断変形によると考えられている^{12, 38}。Table 1 に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を例に取り上げた破壊靱性向上方法の概略を示す¹⁴。せん断変形により発生するせん断バンドは、分散ゴム粒子のサイズを細かくして粒子間の変形モードを引っ張りから、せん断の領域に調整するとともに、粒子間の距離を縮めてマトリックスの変形を容易にすることが重要である⁴¹⁻⁴⁴。Fig. 11 に、これらの現象を模式的に示した。ナイロン-ゴム粒子系での脆性-延性転移について、Wu 等が報告している⁴⁵。また、粒子間の距離と粒子のサイズにも一定の関連があることが述べられている^{43, 46, 47}。ところで、エポキシ樹脂を強靱化するためには、ゴムを相分離させるのではなく、樹脂中にシクロヘキサンなどにより分散した空隙を設けることによっても強靱化が達成されることが述べられている⁴⁸。しかしながら、工業的には引火性などの問題がある。井上等は、エラストマー分散系の方が単にボイドを分散させるよりも、マトリックスの変形、降伏が広範囲に及んで、より強靱化が達成されると主張しており、その際には分散相とマトリックスの接着が良い方が優れるとしている⁴⁹。架橋密度の高いエポキシ樹脂硬

Table 1 The outlook of fracture toughness improvement strategies

		軟質粒子(ゴムなど)	硬質粒子(無機フィラーなど)	粒子以外
ビスA型 エポキシ	架橋密度(大)	ブリッジング キャビテーション せん断変形 →接着性必要 (海島型相分離構造)		熱可塑樹脂の延性的な破壊 (共連続相分離構造) (逆海島型相分離構造) →接着性必要
	架橋密度(小)	ブリッジング キャビテーション せん断塑性変形 →接着性やや必要 (せん断塑性変形効果大)	クラックピンニング効果 →界面接着性重要 (球状より高アスペクト比)	熱可塑樹脂の延性的な破壊 (共連続相分離構造) (逆海島型相分離構造) →接着性やや必要

注) 熱可塑性樹脂のエラストマー粒子による改質(例えばHIPS)では、
クレーズが発生するが、熱硬化性樹脂ではほとんど観察されない。

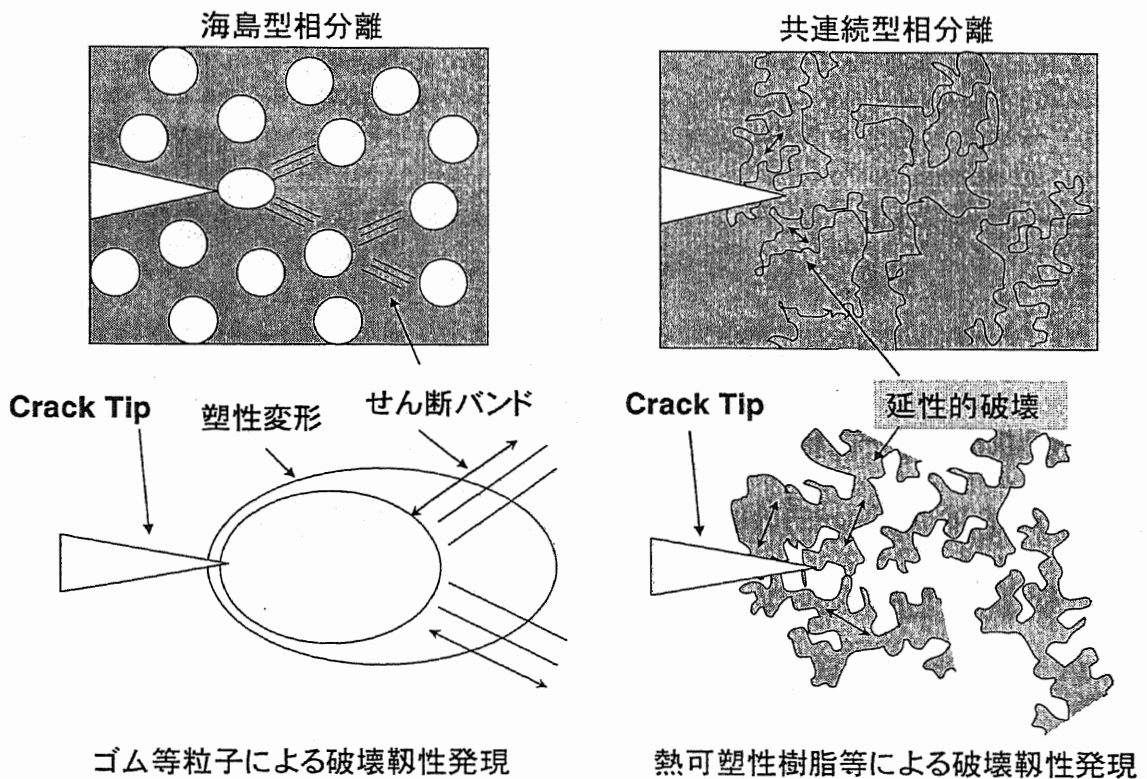


Fig. 11 The schematic image of fracture toughness improvement mechanisms by two types of modifier

化物ではエラストマーが分散しても強靱化が得られにくいとされている⁵⁰⁻⁵³。これは、エポキシマトリックスでの架橋点間分子量の低下により、高分子鎖の再配列、すなわち、せん断バンドを起こしにくくなって、マトリックスがエネルギーを吸収しにくくなるためである。ゴム・エラストマーによるエポキシ樹脂の強靱化には、マトリックス樹脂自体のせん断バンドを如何に発生させるかがポイントとなる⁵⁴⁻⁶¹。そのためには、エポキシマトリックスとゴム粒子間の接着性の良いゴムを微分散させるなどにより粒子間の樹脂厚みと粒子の距離を制御することが重要である。

1-3-2. 熱可塑性樹脂による改質

エポキシ樹脂は、熱的および電気的特性に優れている一方で非常に脆く、上述のように従来から末端カルボキシルブタジエン/アクリロニトリル共重合体(CTBN)などの液状エラストマーによる改質が検討されてきた。さらに固形ゴムによる改質も検討されているが靱性向上は充分ではなかった⁶¹⁻⁶⁵。この様に、エラストマーの添加によるTgおよび弾性率の低下、および高架橋密度のエポキシマトリックスでは、液状エラストマーによる塑性変形が起こり難くあまり靱性向上を期待できないという問題がある⁶⁶⁻⁷²。そこで熱可塑性のアクリルポリマーによる改質⁷³⁻⁷⁶やコアシェル型エラストマーによる改質⁷⁷⁻⁸²の必要性が増してきた。特にエンジニアリングプラスチック(エンプラ)による改質が盛んに行なわれるようになった。添加されるエンプラは、1. 破壊靱性値 K_{IC} が高く(ポリエーテルエーテルケトン($K_{IC}=7.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$), ナイロン 66 (5.0), ポリアセタール(4.25), ポリエーテルイミド(3.6), ポリカーボネート(3.6), ポリブチレンテレフタレート(2.73), ポリエーテルスルホン(2.4)), 2. エポキシ樹脂に容易に溶解するものが良い。

エポキシ樹脂に溶解または分散している熱可塑性ポリマーは、樹脂の硬化に伴い相分離する。そのモルフォロジーはエンプラの構造、分子量、添加量に依存して、海島、共連続、および逆海島構造をとるが、共連続構造か逆海島構造のみでエンプラによる強靱化が認められることが多い。また、エラストマー改質系ほどマトリックスの架橋密度の影響を受けないことは、靱性向上の機構が異なることを示唆している⁸³⁻⁸⁵。高分子量のエンプラほど延伸に

よる降伏が改良されるが粘度上昇により作業性が低下する。一方、低分子量のものはエポキシとの相溶性が高いので有効な相分離構造を発現しない。従って通常は最適分子量を選ぶ必要がある。また相分離界面の良好な接着性も破壊靱性に影響するので、エンブラに官能基(OH, NH₂, COOH など)を導入することもある。

以下に、個々の樹脂について概説する。

1-3-2-1. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンによる改質

ポリエーテルスルホン(PES, Victrex100P™)は、エポキシ樹脂との相溶性が良好で早くから改質剤として使われてきた⁸⁶。エポキシ基と反応する基を持たない PES はあまり改質効果を示さない。PES に高分子量の CTBN(Hycar1472, M_n=48,000, AN 27mol%)を添加して、その相乗効果で4官能のエポキシ樹脂の改質に成功した例がある⁸⁷。PES(11wt%)の添加では K_{IC} が 45% 改良されたのに対し、これに Hycar1472(4wt%)を加えると K_{IC} は 75%増加した。PES/NBR のハイブリッド型改質剤がビスフェノール A ジグリシジルエーテル(BADGE)/4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)系において効果的であることも別の研究者により報告されている⁸⁸。PES との相乗効果は、他にもコアシェル型エラストマー(ローム&ハース社, EXL2611™, ポリブタジエン(コア)/PMMA(シェル))の添加で認められ、PES 15wt%での K_{IC} が 0.7(MPa・m^{0.5})であったのに対し、これに 10wt%のコアシェル型エラストマーの添加で 1.4 まで向上した。そのメカニズムはエラストマーのキャピテーションとその後のマトリックスの塑性変形によると説明された。

末端をフェノール性の水酸基にしたポリスルホン(PSF)による BADGE/DDS 系の改質では、硬化物の破壊靱性値 K_{IC} は分子量 8,200 の PSF を 15wt%添加することで 115%向上した。示差走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると均一に分散している PSF 粒子の延性破壊とマトリックスの塑性変形がみられた。側鎖にアミノ基を導入した PSF による改質では、2.5mol%という比較的少ないアミノ基含有量で大きな改質効果を得られ、配合量 10wt%での K_{IC} が 0.92(MPa・m^{0.5})、20wt%では 2.05 となった。この破壊特性改良前後のモルフォロジーは海島から逆海島構造になっていた⁸⁹。ビニルベンジル基を付与した PSF による BADGE の改質で、硬化物は

ビニル基のラジカル重合を伴い、相互侵入高分子網目(IPN)を形成し、機械的、熱的性質を維持しつつ靱性が向上した⁹⁰。ポリスルホンをフィルムにし BADGE/DDS の間に挟んで硬化することで作製した樹脂中に海島構造から逆海島構造までモルフォロジースペクトルを持つ硬化物は、均一なモルフォロジーを有する硬化物に比して靱性が向上することが示された⁹¹。

1-3-2-2. ポリエーテルイミドによる改質

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン TGDDM/DDS 系にポリエーテルイミド(PEI, Ultem1000TM, GE 社製)を塩化メチレンに溶解させて添加したところ、曲げ弾性率を保ちつつ K_{IC} は PEI の添加量とともに直線的に増加し、PEI 30phr 添加で 220%改良(0.48 から 1.53 MPa \cdot m^{0.5})された⁹²。そのモルフォロジーは PEI がマトリックス、エポキシが分散相となる逆海島構造であった。3 官能の *p*-アミノフェノール型エポキシ樹脂と BADGE の系にも塩化メチレンに溶かした Ultem1000 による改質が検討され、硬化剤としてジシアンジアミドを用いた場合、20wt%の配合で逆海島構造への相転換とともに K_{IC} が約 2 倍増加することが報告されている。Ultem1000 を 10wt%添加しても改質されない BADGE/4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチル)アニリン(MCDEA)系に相容化剤としてポリ(エーテルイミド-*block*-ジメチルシロキサン)1wt%とポリ(カプロラクトン-*block*-ジメチルシロキサン-*block*-カプロラクトン)0.5wt%を添加すると K_{IC} は 80%改良された⁹³。

1-3-2-3. ポリフェニレンオキシドによる改質

BADGE/ピペリジン系にポリフェニレンオキシド(PPO, M_w 34,000)20wt%を加える際にスチレン/無水マレイン酸コポリマー(SMA)2.5wt%を相容化剤として用いると K_{IC} が 60%増加した。強靱化のメカニズムはクラックの分岐やマイクロクラックの形成による破壊エネルギーの吸収であると説明されている⁹⁴。GE 社から出されている低分子量 PPO(M_w 11,000)はエポキシとの相容性に優れ、BADGE/メチレンビス(2,6-ジエチル)アニリン(MDEA)系への 30wt%添加で 70% K_{IC} が改良された。そのモルフォロジーは共連続かつ両相内部で逆海島を有するという非常に複雑なものであった⁹⁵。

1-3-2-4. ポリカーボネートによる改質

ポリカーボネート(PC)は加水分解しやすいポリマーなので硬化条件に注意が必要である。また、芳香族ジアミン硬化では顕著な分子量の低下がある。BADGE/ジアミノジフェニルメタン(DDM)系への PC(Mn 18,600)の添加では通常の方法で改質効果は見られなかったものの、PC と BADGE を 200℃で反応させてから硬化剤を添加すると PC 12phr の添加で 60% K_{IC} が改良された⁹⁶。

1-3-2-5. ポリエステルによる改質

ポリエチレンテレフタレート(PET)はエポキシ樹脂に不溶、ポリブチレンテレフタレート(PBT)は難溶である。BADGE/芳香族ジアミン(主として DDM)に粉碎して篩い分けされた PBT 粒子(15 μ m)を 20wt%添加すると K_{IC} が 140%増加した⁹⁷。これは応力が負荷されたときに生じる PBT の結晶変態(α 構造から伸長した β 構造への変化)によりエポキシマトリックスのせん断変形を誘起することで著しく強靱化すると説明されている。PBT を熱処理し結晶化度の低い物理的ゲル型として用いると、わずか 5wt%の添加で BADGE/メチルナジック酸無水物系の K_{IC} が 220%改良され、圧縮強度、 T_g は変化しないという結果が報告された⁹⁸。

エポキシ樹脂に可溶なポリエチレンフタレート(PEP)やポリブチレンフタレート(PBP)は、引張り強さを低下させることなく添加量に比例して K_{IC} が改良される。BADGE/DDS 系に PEP 20wt%添加すると 120% K_{IC} が増加し、 T_g はやや低下するが、曲げ強度を維持するという興味ある結果を示した⁹⁹。相分離構造は海島で他のエンブラによる強靱化機構とは異なり、エラストマー改質系に類似したものと思われる。

デンドリマー類似の高度に枝分かれした構造で水酸基の一部をエポキシ化合物で変性した脂肪族ポリエステル(BoltornTM)が BADGE/イソフォロンジアミン(IPDA)系に有効であった。わずか 5phr の添加で 140% K_{IC} が改良された¹⁰⁰。この改質剤はエポキシ樹脂として BADGE, TGDDM, 硬化剤として IPDA、*m*-フェニレンジアミンを用いた複合材料のマトリックスに対しても有効であり、硬化条件を制御すると靱性向上とともに内部応力が著しく低減した¹⁰¹。

1-3-2-6. スチレン-N-フェニルマレイミド交互共重合体による改質

友井、飯島等は、1990年代にスチレン-N-フェニルマレイミド交互共重合体によるエポキシ樹脂の強靱化に関して広く研究している¹⁰²⁻¹¹²。この交互共重合体は、スチレンと言う低コストの汎用モノマーを用いるため、他のスーパーエンブラと比較してコスト面で優位であると予想される。しかも、N-フェニルマレイミドとの交互共重合体は、 T_g が $223^{\circ}\text{C}\sim 225^{\circ}\text{C}$ とエンブラなみの高い値を示す¹¹³⁻¹¹⁵。その破壊靱性向上は、エポキシマトリックス樹脂中で共連続相分離構造を取ることによって達成される。また、フェノール性水酸基の導入などによって、界面の接着が向上されることも報告している。しかしながら、架橋密度が高い場合の効果、特に破壊強度がやや低下してしまうという結果も見られる¹¹⁶。

1-4. 本研究の目的

本研究では、「航空機への複合材料の使用量の増加」「航空機運行上のエネルギーコストの削減」という背景に基づき、航空機構造材料の性能向上とシート状接着剤の省略による軽量化を目指すものである。

研究開発の具体的な目標値は、自己接着性に関しては、まず現象の解明、特にマトリックス樹脂特性との関連を調べた。自己接着性の数値目標は、平面引張強度(Flat wise Tensile Test)で600psi以上、フィレット高さで0.6mm以上である。また、強度の目標値は、破壊靱性値 K_{IC} が1.5以上(更に望ましくは2.0以上)と設定した。曲げ弾性率は、マトリックス樹脂の圧縮特性の指標となるが、3.5GPa以上とした。また、強度に関しては、未改質系と比較して変化が少なければ良いとした。その他の重要な特性としては、プリプレグ製造時における加工性があるが、これは出来る限り改質剤(Modifier)使用量を少なくすることと低粘度にすることである。そのため、低粘度と改質剤量にも注目した開発研究とした。

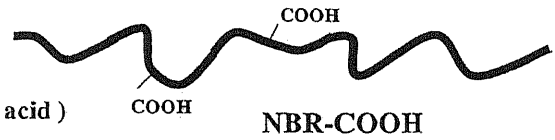
まず、第2章において、接着剤を省略する方法、すなわち、プリプレグのマトリックス樹脂が接着剤の役目も示す特性である「自己接着性」の付与とメカニズムに関して検討した。

次に第3章から第7章にかけて、破壊靱性の向上と弾性率と破壊強度の向上に関して検討した。本研究に用いた改質剤と改質方法を Fig. 12 に示す。高分子固形ゴムは、少ない添加量

高分子量固形ゴム

NBR-COOH

Poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-methacrylic acid)



交互共重合熱可塑性ポリマー

PMS

Poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)]



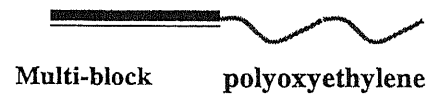
PMSZ

Poly[poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*block*-polydimethylsiloxane]



PMSE, g-PMSE

Poly[poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*block*-polyoxyethylene]



Poly (*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*graft*-polyoxyethylene

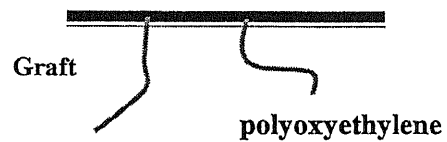
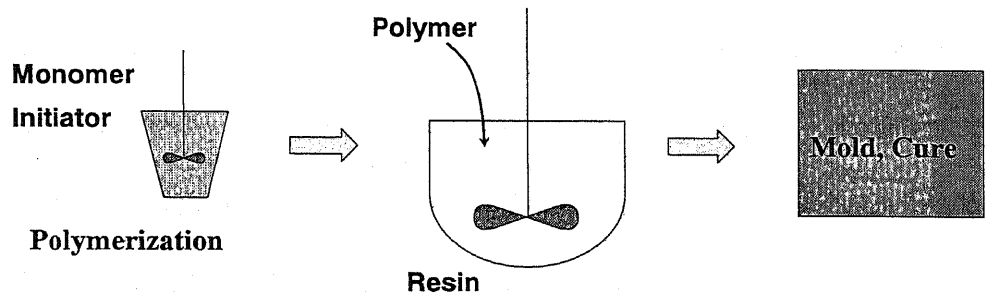


Fig. 12-1 Modifiers in this study

ポリマー添加法



In-situ生成法

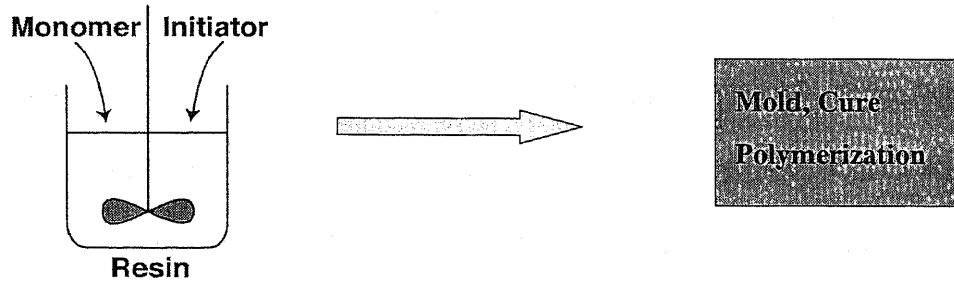


Fig.12-2 The sample preparation methods applied in this study

で、破壊靱性が向上することを目標に分子量とモルフォロジー(Morphology)について検討した。交互共重合体であるポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)誘導体は、高い T_g を持つため、マトリックス樹脂の高い耐熱性(T_g >180°C)に耐えうる素材として使用した。特に、この交互共重合体への可とう性部位の導入によって、改質剤自体の特性変化のみならず、周辺のエポキシマトリックス樹脂との相互作用に注目した特性向上を期待しての改質を検討した。

1-5. 参考文献

1. 石川隆司, *成型加工*, **17**, 294 (2005)
2. 高田忠彦, *成型加工*, **17**, 312 (2005)
3. 船津和守 編著, “ 高分子複合材料の成型加工 ”, 信出社出版 (1992) p496
4. 佐藤孝 編著, “ ハニカム構造材料の応用技術, (上),(下) ”, CMC 出版 (1995)
5. 栗原福次 著, “ 高分子材料大百科 ”, 日刊工業新聞社 (1999) p444, p602
6. 松井醇一 著, 炭素材料学会 編, “ 炭素繊維の展開と評価方法 ”, リアライズ社 (1989)
7. B. Ellis, “Chemistry and Technology of EPOXY RESINS”, Blackie A&P (1993)
8. 垣内弘 編著, “ 新エポキシ樹脂 ”, 昭晃堂 (1985)
9. 新保正樹 編, “ エポキシ樹脂ハンドブック ”, 日刊工業新聞社 (1987)
10. 室井宗一, 石村秀一 著, “ 入門 エポキシ樹脂 ”, 高分子刊行会 (2002)
11. エポキシ樹脂技術協会編, “ 総説エポキシ樹脂, 基礎編 I, II, 応用編 I,II ”, エポキシ樹脂技術協会 (2003)
12. A. J. Kinloch, “Structural Adhesives”, Elsevier Applied Science Publishers (1986), pp77-126
13. I. Hamerton, “Chemistry and technology of cyanate ester resins”, Blackie A&P (1994)
14. 村上惇, 松田聡, *日本接着学会誌*, **37**, 459 (2001)
15. 小椋一郎, *電子材料*, **7**, 52 (1995)
16. 小椋一郎, 北沢清一, 小林紀男, *ネットワークポリマー*, **17**, 69 (1996)
17. 川崎重工(株), 東邦レーヨン(株), 航空宇宙工業会, 成果報告書 No.703 (1993), No.801 (1994)
18. R. Okada, M. T. Kortschot, *Comp. Sci. Tech.*, **62**, 1811 (2002)
19. M. M. Ghali, W. L. Hedges, US Patent 4945154

20. L. Z. Zhou, P. D. Christou, W. L. Hedges, 特公表 2005-506394
21. L. Z. Zhou, P. D. Christou, US Patent 6440257B1
22. L. Z. Zhou, P. D. Christou, US Patent 6508910B2
23. L. Z. Zhou, P. D. Christou, W. L. Hedges, US Patent 2002/0079052A1
24. W. L. Hedges, R. A. Buyny, M. A. Boyle, C. J. Martin, K. D. McVicker, *Jpn. Int. SAMPE Tech. Sem. Prep.*, 8 (2004) Kyoto
25. 岸 肇, 小田切信之, 乃万文昭, 特開平 5-239317
26. 英弘精機(株), 粘弾性セミナー資料 (2004)
27. 垣内弘, 熱硬化性樹脂, **8**, 26 (1987)
28. 友井正男, ネットワークポリマー, **20**, 43 (1999)
29. M. Ochi, K. Ikegawa, S. Ueda, K. Kotera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1893 (1994)
30. 飯島孝雄, ネットワークポリマー, **23**, 101 (2002)
31. 飯島孝雄, 日本接着学会誌, **22**, 502 (1995)
32. 越智光一, 日本接着学会誌, **34**, 194 (1998)
33. 井上隆, 日本ゴム協会誌, **78**, 122 (2005)
34. 清水敏雄, 平野嘉彦, 神野美和, A. J. Kinloch, 熱硬化性樹脂, **15**, 175 (1994)
35. M. L. Arias, P. M. Frontini, R. J. J. Williams, *Polymer*, **44**, 1537 (2003)
36. D. Dompas, G. Groenimckx, *Polymer*, **35**, 4743 (1994)
37. B. Geisler, F. N. Kelley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 177 (1994)
38. 成澤郁夫 著, “プラスチックの破壊靱性”, シグマ出版 (1993) 1章, 11章
39. 成澤郁夫 著, “プラスチックの耐衝撃性”, シグマ出版 (1994) 9章
40. 高分子学会編, “高分子機能材料シリーズ3 高分子物性の基礎”, 共立出版 (1993) p334
41. K. Yamagata, T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989)
42. C. B. Blacknall, A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989)
43. R. A. Pearson, A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3828 (1991)
44. D. Li, A. F. Yee, I. W. Chen, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2205 (1994)
45. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985)
46. R. Bagheri, R. A. Pearson, *Polymer*, **41**, 269 (2000)

47. R. Bagheri, R. A. Pearson, *Polymer*, **37**, 4529 (1996)
48. J. Kiefer, H. H. Kausch, J. G. Hilborn, *Polym. Bull.*, **38**, 477 (1997)
49. T. Fukui, Y. Kikuchi, T. Inoue, *Polymer*, **32**, 2367 (1991)
50. R. A. Pearson, A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989)
51. A. F. Yee, R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986)
52. R. A. Pearson, A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986)
53. B. L. Lee, C. M. Lizak, C. K. Liew, R. J. Moulton, *12 National SMAPE Tech. Conf.*, 1116 (1980)
54. H. J. Sue, R. A. Pearson, D. S. Parker, J. Huang, A. F. Yee, *ACS. Div. Polym. Chem., Polym. Prep.*, **29**, 147 (1989)
55. Mauzac, R. Schirrer, *J. Mater. Sci.*, **25**, 5125 (1990)
56. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, D. L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983)
57. X. H. Chen and T.-W. Mai, *Key Eng. Matr.*, **137**, 115 (1998)
58. H. S. Kim and P. Ma, *Key Eng. Matr.*, **137**, 179 (1998)
59. M. Frounchi, M. Mehrabzadeh, M. Parvary, *Polym. Int.*, **49**, 163 (2000)
60. C. Dispenza, G. Spadaro, P. T. McGrail, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 393 (2005)
61. B. S. Hayes, J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 728 (2002)
62. C. Kaynak, E. Sipahi-Saglam, G. Akovali, *Polymer*, **42**, 4393 (2001)
63. C. Celikbilek, G. Akovali, C. Kaynak, *Polym. Bull.*, **51**, 429 (2004)
64. B. L. Hayes, J. C. Seferis, *Int. SAMPE Symp.*, **44**, 593 (1999)
65. H. L. Stephens, D. S. Winkler, *Rubber World*, **12**, 27 (1972)
66. Y. Huang, A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 484 (1992)
67. Y. Huang, A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2753 (1992)
68. A. J. Kinloch, D. L. Maxwell, R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4169 (1985)
69. K. Yamanaka, T. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990)
70. W. D. Bascom, R. L. Cottoington, R. L. Jones, P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2545 (1975)
71. W. D. Bascom, R. L. Cottoington, R. L. Jones, P. Peyser, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2657 (1981)
72. S. D. Sjoerdsma, *Polym. Comm.*, **30**, 106 (1989)
73. Takao Iijima, Masao Tomoi, J. Yamasaki, H. Kakiuchi, *Eur. Polym. J.*, **26**, 145 (1990)

74. Takao Iijima, Masao Tomoi, J. Yamasaki, H. Kakiuchi, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1231 (1991)
75. Takao Iijima, Masao Tomoi, A. Suzuki, H. Kakiuchi, *Eur. Polym. J.*, **27**, 851 (1991)
76. Takao Iijima, N. Yoshioka, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **28**, 573 (1992)
77. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4865 (1986)
78. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 885 (1987)
79. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1045 (1990)
80. J. Y. Qian, R. A. Pearson, V. L. Dimonie, O. L. Shaffer, M. S. El-Aasser, *Polymer*, **38**, 21 (1997)
81. King-fu Lin, Yow-der Shieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2313 (1998)
82. J. C. Cabanelas, B. Serrano, J. Baselga, *Macromolecules*, **38**, 961 (2005)
83. 村上惇, D. Saunders, 大石健一, 吉識忠継, *日本接着学会誌*, **24**, 2571 (1992)
84. K. Yamanaka, Y. Takagi, T. Inoue, *Polymer*, **60**, 1839 (1989)
85. F. Ramsteiner and W. Heckmann, *Polym. Commun.*, **26**, 199 (1985)
86. C. B. Bucknall, I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983)
87. J. Diamant, R. J. Moulton, *Int. SAMPE Symp.*, **29**, 422 (1984)
88. S. Horiuchi, A. C. Street, T. Ougizawa, T. Kitano, *Polymer*, **35**, 5283 (1994)
89. S. J. Park, G. D. Lyle, R. Mercier, J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 885 (1993)
90. N. Tanaka, T. Iijima, W. Fukuda, M. Tomoi, *Polym. Int.*, **42**, 95 (1997)
91. H. S. Min, S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **42**, 221 (1999)
92. A. H. Gilbert, C. B. Bucknall, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **45**, 289 (1991)
93. E. Girard-Reydet, H. Sautereau, J. P. Pascault, *Polymer*, **40**, 1677 (1999)
94. R. A. Pearson, A. F. Yee, *Polymer*, **34**, 3568, (1993); *ibid. J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1051 (1993)
95. G. W. Yeager, J. M. Anostario, G. D. Merfeld, M. T. Takemori, M. L. Todt, G. A. Hutchins, Y. Pan, *Int. SAMPE*, **41**, 1075 (1999)
96. T. M. Don, C. H. Yeh, J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2510 (1999)
97. J. Kim, R. E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3000 (1992)

98. N. E. Nichols, R. E. Robertson, *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys.*, **32**, 57 (1994); *ibid. J. Mater. Sci.*, **29**, 5916 (1994)
99. T. Iijima, N. Arai, W. Fukuda, M. Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 175 (1995)
100. L. Boogh, B. Petterson, J. A. E. Manson, *Polymer*, **40**, 2249 (1999)
101. R. Mezzenga, L. Boogh, J. A. E. Manson, *Compos. Sci. Tech.*, **61**, 787 (2001)
102. Takao Iijima, Noriyuki Arai, Ken-ichi Takematsu, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1539 (1992)
103. Takao Iijima, Ken Sato, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1859 (1993)
104. Takao Iijima, Norio Suzuki, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 775 (1995)
105. Takao Iijima, Storu Miura, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 819 (1995)
106. Takao Iijima, Norio Suzuki, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Polym. Int.*, **38**, 343 (1995)
107. Takao Iijima, T. Maeda, Masao Tomoi, *Polym. Int.*, **50**, 290 (2001)
108. Takao Iijima, T. Maeda, Masao Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2931 (1999)
109. Takao Iijima, S. Miura, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1103 (1993)
110. Takao Iijima, M. Hirano, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1399 (1993)
111. Takao Iijima, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Polym. Int.*, **42**, 57 (1997)
112. Takao Iijima, K. Ohnishi, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1451 (1997)
113. Barry D. Dean, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2259 (1987)
114. 漆崎美智遠, 松井修一, 坂本正一, 相田博, *高分子論文集*, **32**, 342 (1975)
115. 漆崎美智遠, 相田博, *高分子論文集*, **36**, 447 (1979)
116. 飯島孝雄, 友井正男, *ネットワークポリマー*, **18**, 85 (1997)

第2章. 自己接着性の発現

2-1. 緒言

炭素繊維に含浸されているマトリックス樹脂(炭素繊維に含浸している樹脂)が接着剤としての役割をする事を「自己接着性」と呼ぶ。自己接着性に関しては、1990年代にいくつかの研究がなされている^{1,2}。また、自己接着に関する特許も幾つか出願されている²。しかしながら、自己接着性の発現機構に関しては、樹脂の粘度との関連や、樹脂のフロー性と関連付けられたりしているものの、マトリックス樹脂の組成とフィレット形成のメカニズム、自己接着性の発現機構に関してはあまり議論されていない。

自己接着性の評価は、第1章でも述べた様に、垂直引張試験による評価、クライミングドラム試験による剥離力の評価の両方があり、どちらの特性もある水準を満たさなければならない。

垂直方向の引張力に関しては、フィレットの高さなどに関連付けた報告がある¹。また、剥離力に関しては、最近、岡田等がハニカム面に残存する樹脂の面積との関連を報告している³。さらに W. L. Hedges 等は、熱可塑性樹脂のパウダーを使用した系で粘度との関連を報告している⁴⁻⁷。マトリックス樹脂は、硬化過程において硬化開始温度までは粘度が低下し、硬化が開始すると粘度が上昇する。自己接着性を満足させるためには、フィレットが十分に形成される必要があると推測されるが、フィレット形成は、マトリックス樹脂が硬化過程でハニカム壁面を濡らして行く段階で形成されることが予測される。そのため、樹脂のハニカム壁面に対する濡れ性、樹脂の表面自由エネルギーと関連するものと予測される。

本章では、炭素繊維に含浸されるエポキシマトリックス樹脂の組成特性の一つである、未硬化状態での界面エネルギーに着目し、フィレット形成が液体の濡れ性に関する特性値で示されるかどうかを検討した。自己接着性を発現するためのフィレットが、いかに形成されるかを材料の濡れ性の関係から考察した⁸⁻¹²。

2-1. 実験

2-1-1. 試料

マトリックス樹脂には、市販の多官能エポキシ樹脂としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM 住友化学工業(株)製 ELM-434[®] エポキシ当量 120)、ジシクロペンタジエニル型エポキシ樹脂(DCPDE 大日本インキ化学工業(株)製 HP-7200[®] エポキシ当量 265)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DGEBA 東都化成(株)製 YD-128[®] エポキシ当量 190)を、そのまま用いた。硬化剤は、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS 和歌山精化工業(株)製)を用いた。カルボキシル変性ニトリルゴム(NBR-1072 と略)は市販品(日本ゼオン(株)製 Nipol 1072[®]:カルボキシル基含量 5mol%、ニトリル基含有量 27mol%)を用いた。ニトリルゴム(NBR-1001 と略)は市販品(日本ゼオン(株)製 Nipol 1001[®]:ニトリル基含有量 40mol%、カルボキシル未変性)を用いた。

実験に用いた配合は Table 1 に示した通りである。組成表中 No.1001 とは、エポキシ樹脂と NBR-1001(Table 1, No.1001)の混合物である。NBR-1072 や硬化剤(DDS)が入っている系では、ゲル化反応、硬化反応を考慮しなければならず、評価手法を検討する事が目的である場合には複雑になりすぎるため、まず、NBR-1072 や DDS の入っていない系で実験を行った。時間変化の測定では、NBR-1072 と DDS を添加した系での測定も実施した(Table 1, No.1072, No.DDS)。サンプルの配合はメチルエチルケトン(MEK)溶液中で混合を行ない、脱溶媒は 60℃、減圧下 4 時間で溶媒が無くなるまで行なった。

試料表面は、ハニカムがガラス繊維またはノーメックスや紙にフェノール樹脂を含浸した素材を用いているとの理由で、松下電工 R7140 フェノール樹脂板をモデル標準面として用いた。ハニカム面自体は、連続平面部分の面積の不足および表面凹凸の存在との問題があり、ハニカムコアの断片を用いたテストでは安定した評価結果を得ることが出来なかった。ハニカム複合材製造工程において、ハニカムは MEK に浸し洗浄してから用いるので、ここでも R7140 板を MEK でよく洗浄し乾燥(室温、シリカゲルデシケータ中に保存 2 日)させたものを用いた。

Table 1 Composition of matrix resins

No.		1001	1072	DDS
EPOXY	ELM434®	70	70	70
	Hp7200®	25	25	25
	YD128®	5	5	5
AMINE	DDS	0	0	31
Rubber	NBR-1072	0	5	0
	NBR-1001	5	0	0
Contact Angle		38	41	46

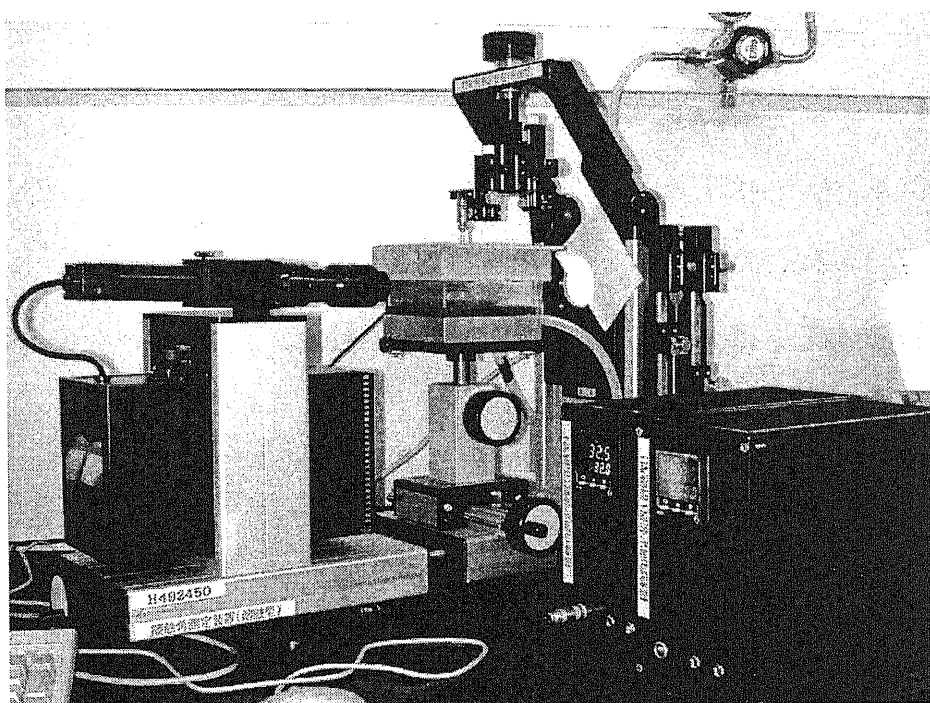


Fig. 1 Automated contact angle measurement system : OCA-20®

2-1-2. 測定

2-1-2-1. 接触角、表面張力、密度の測定

接触角、表面張力、密度の測定は、接触角測定装置 OCA20[®](dataphysics 社製)を用いて行った(Fig. 1)。この接触角測定装置は、表面の状態を CCD カメラによって捉え、コンピュータに組み込まれた各測定値の解析計算プログラムによって、表面に関わる様々な値を測定できる装置である。中でも、Lamella 法(Fig. 2)、静滴法(Sessile Drop Method)(Fig. 3)、懸滴法(Pendant Drop Method)(Fig. 4)の 3 つが主な方法として測定可能である。プリプレグ用樹脂とフェノール樹脂板の接触角、プリプレグ用樹脂の密度の温度依存性の測定には静滴法モード、表面張力の測定には Lamella 法モードを用いた。以下に主要な 3 つの測定方法を概説する¹³⁻¹⁹。

Lamella 法

Lamella 法は、溶融ポリマーの表面張力を手軽に測定が出来るようにするために開発された方法であり、プローブを液体や溶融ポリマーに接触させ引き上げたときに出来るメニスカスの形状から表面張力を測定する^{11, 12}。試料調製の簡便さ、測定の簡便さ、加熱測定が可能といった理由から、溶融ポリマーなど高粘度の液体の表面張力、表面自由エネルギーの測定にむく。

Sessile Drop 法

Sessile Drop 法も、液体の表面張力を測定するほか、この方法では固体平板上での液滴の接触角を測定する事も出来る。Zisman プロットなど固体表面の臨界表面張力測定もこの方法を用いて行う。温度の調節が容易であり、水銀などの融解金属の表面張力も測る事が出来て、時間的変化の追跡も出来る。ただ、固体平板表面に影響されやすく、他の測定方法に比べ精度があまりよくない。測定に用いる表面サンプルの作成が非常に重要である。

Pendant Drop 法

Pendant Drop 法は液体の表面張力を測定するのに適した方法であり、気液界面のほか、液-液界面張力の測定にも向いている。一般には、高分子液体のような高粘性液体の表面張力測定にも良いとされている。本装置の場合では測定用の針の口径が小さい事なども考えると、

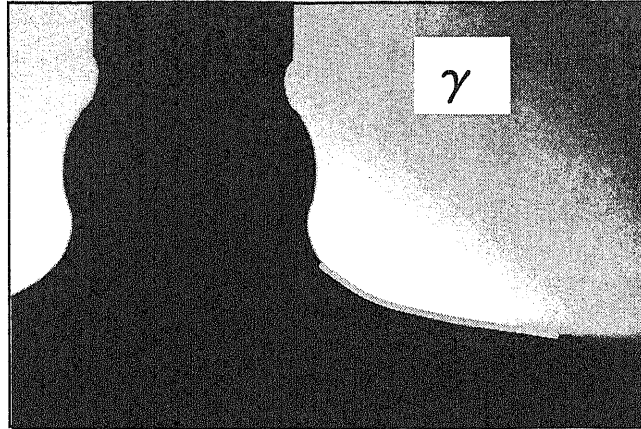


Fig. 2 Lamella method

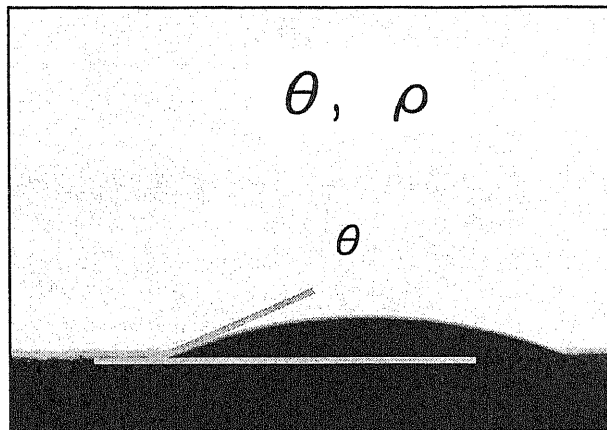


Fig. 3 Sessile drop method

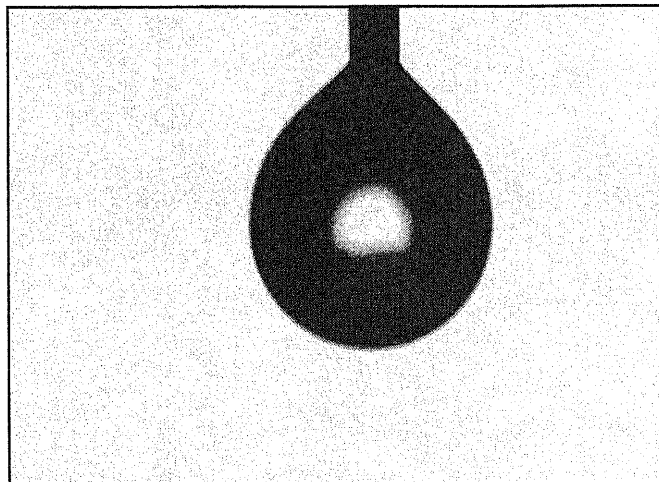


Fig. 4 Pendant drop method

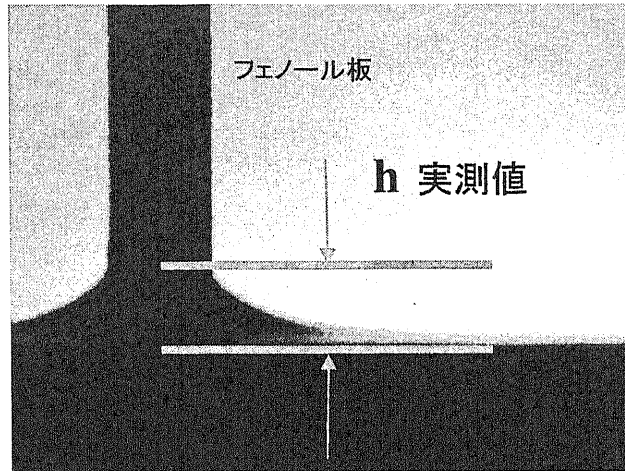


Fig. 5 Side view of resin climbing on phenolic plate

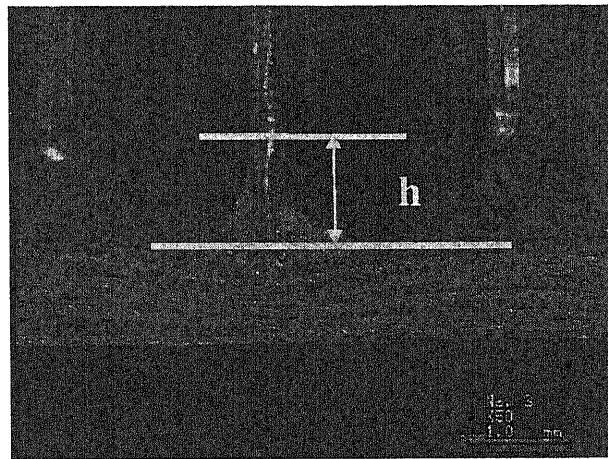


Fig. 6 Cross sectional view of honeycomb core sandwich panel

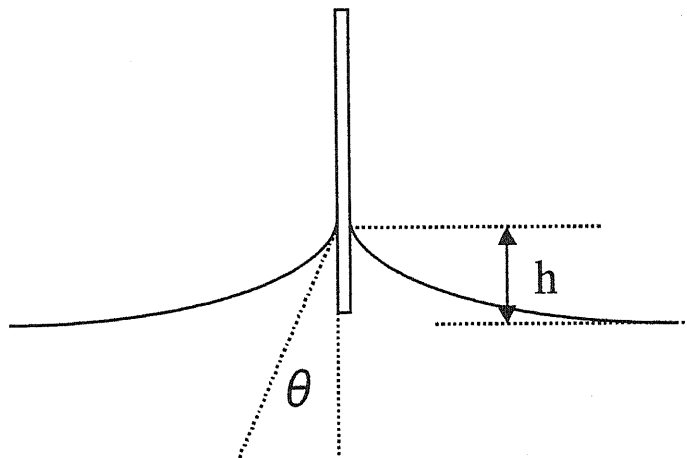


Fig. 7 The definition of θ in the Wilhelmy method

高粘性液体の表面張力測定を行うには、前述の Lamella 法を用いる方が簡便かつ精度良い測定が出来ると思われる。

2-1-2-2. フィレットの高さの実測

フィレット高さの実測は、フェノール樹脂板(松下電工 R7140)を短冊状(7 mm × 20 mm × 2 mm)に裁断したものを接触角測定装置の Lamella 法用のプローブに固定し、これを樹脂表面に接触させ 10 分間静置し、上昇する高さを測定した。この実験はパソコン画面上で液面をモニターしながら行い、モニターのドット数を測定した。Lamella 法用のプローブ($\phi=2.4\text{mm}$)の投影像のドット数を基準として、実際の高さ(mm 数)に換算した。

また、経時変化を測定する際には接触角測定装置 OCA20[®](Dataphysics 社製)のビデオ機能を用いてフィレットの生成過程を撮影した。この機能を用いてフィレットの上昇を各温度(定温)で 40 ms 毎に撮影し、画面上でフィレットの上端のドットを読み取ることで、フェノール板が液面に接触してからの時間 t 秒後におけるフィレットの高さを各温度で測定した。

2-1-2-3. カーブフィット

カーブフィットはソフトウェア ORIGIN[®] 7.0J の非線型カーブフィットモードを用い、カイ 2 乗値が最小値になるまで繰り返し計算を行った。

2-2. 結果と考察

2-2-1. フィレット形成性について

マトリックス樹脂は、硬化過程において硬化開始温度までは粘度が低下し、硬化が開始すると粘度が上昇する。自己接着性を満足させるためには、フィレットが十分に形成される必要があると推測されるが、フィレット形成は、マトリックス樹脂が硬化過程でハニカム壁面を濡らして行く段階で形成されることが予測される。そのため、樹脂のハニカム壁面に対する濡れ性、樹脂の表面自由エネルギーと関連するものと予測される。実際に、ハニカム断面に形成されたフィレットは、液面に立てた材料の壁を上昇した形と良く似ている。Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に、それらの様子を比較して示す。ここで、Fig. 5 はフェノール板をエポキシ樹脂液面に接触させた場合の像であり、Fig. 6 は、実際のハニカム複合材の断面観察像であり、

Fig. 7 は Wilhelmy 法での液面の状態と高さ(h)、接触角(θ)を示した図である。

まず、自己接着性を発現するためには、フィレットがいかに形成されるかを材料の濡れ性の関係から検討した。すなわち、フィレット形成を、界面エネルギー測定の際に用いられる Wilhelmy の式 (式 2, 式 3) を変形した式(式 1)を使って検証した。式 1 は、式 2, 3 を組み合わせた式である。h はフィレット高さ、 θ が接触角、 γ が樹脂とフェノール樹脂板表面の界面張力、 ρ が樹脂の密度をそれぞれ示している。

密度の測定値と温度の関係(Fig. 8)、接触角の測定値(Table 1)、表面張力の測定値と温度の関係(Fig. 9)をそれぞれ示した。これらの値を用いて、式 1 から計算したフィレット高さ、およびフィレット高さの実測値との比較を Fig. 10 に示す。

以上の結果から、式 1 によって計算されるフィレット高さは、フィレット高さの実測と良い一致を示すことがわかる(Fig. 10, ドットは実測値、点線は測定値)。ハニカムや樹脂板などを溶融した樹脂表面に接触させた時に形成するフィレットの高さは樹脂または樹脂組成物の密度、ハニカムや樹脂板などとの接触角、表面張力から求められることが示された。

2-2-2. 密度の値の信頼性

求めた密度は接触角測定装置を用いて測定されている。その原理は、静滴法の像が球体を平面で切った一部分の投影図であるとし、静滴を上から見た時は円であると仮定して体積を計算し、別途精密天秤にて測定しておいた重量で割った値を密度としている。今回の実験では、この測定法での密度値を用いた。この時、作製した静滴が球体の一部である形状でなければ、それだけ誤差が生まれることになることを注記しておく。誤差を小さくするためには、測定回数を増やすことや、出来るだけ塗れにくい表面（離けい紙表面など）の上で測定することが考えられる。

2-2-3. 接触角の値

接触角についての問題点を述べる。フィレット高さの実測値やウィルヘルミープレート法のように、フィレットが垂直に登っていく時の接触角 θ (Fig. 7) と静滴を作製したときの表面との接触角 θ (Fig. 3) は同じと扱っている点である。通常では濡れの式として液滴が固体表面

Wilhelmy's Equation

$$h = [(1 - \sin \theta) 2 \gamma / \rho g]^{1/2} \quad (\text{式 1})$$

$$(h/a) = 1 - \sin(\theta) \quad (\text{式 2})$$

$$a = [2 \gamma / \Delta \rho g]^{1/2} \quad (\text{式 3})$$

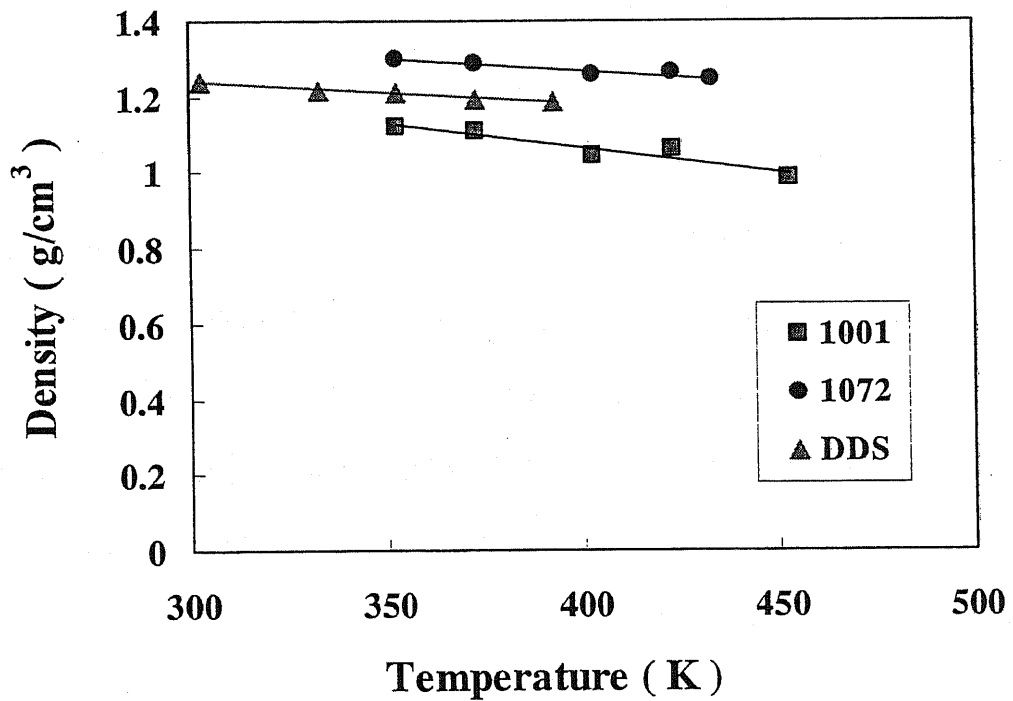


Fig. 8 The relationship of density and temperature between various samples

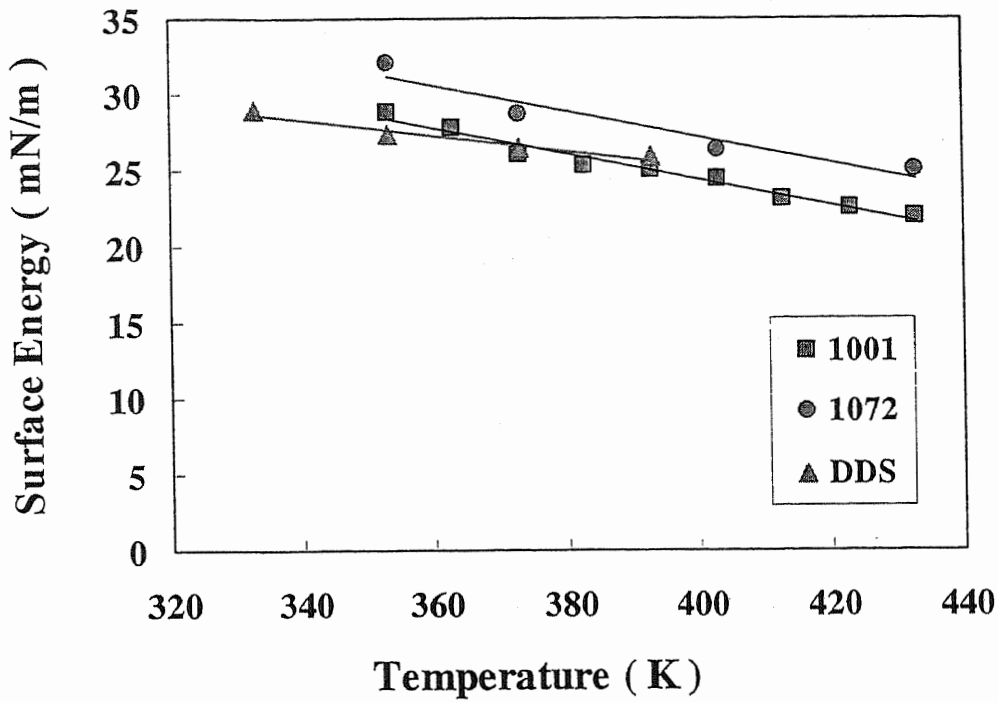


Fig. 9 Surface energy of various samples

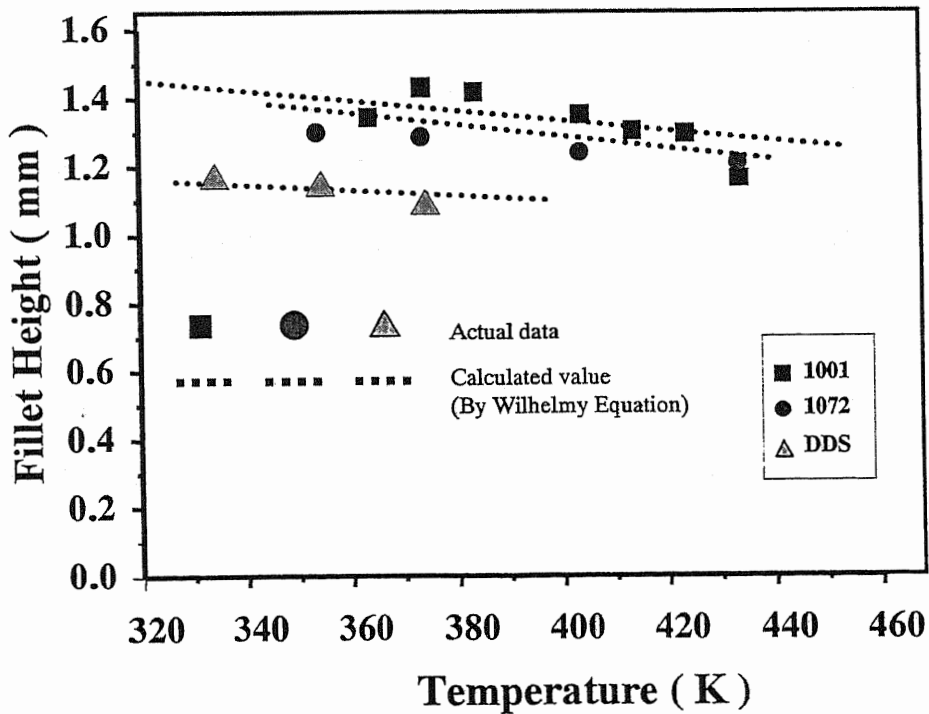


Fig. 10 Actual fillet height and calculated values by Wilhelmy equation

に乗った場合、ヤングの式 ($\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sv}$) が載っているが、フィレットが垂直に登っていく時にはフィレット自身の重さの項が入り ($\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sv} + W_{\text{fillet}}$) となり、接触角の値が変わる可能性がある。しかし、フィレットの高さ、すその広さを測って W_{fillet} を計算すると γ_{lv} と比較して W_{fillet} は、2桁以上小さく、ここでは、誤差の範囲程度として扱った。

2-2-4. フィレット形成の経時変化と温度の関係

2-2-3 まででは、フィレットが最終的にどの程度の高さに達するのかが、表面エネルギー γ を測定することによって Wilhelmy の式(式 1)を用いて表されることを示した。フィレットの形成はマトリックス樹脂の硬化過程で形成される。以下では、フィレット形成の経過時間に関する実験と考察結果を述べる。

Fig. 11 にフィレット形成の経時変化を測定した結果を示す。このデータは、最終的に形成するフィレットの高さに、ばらつきが見られることから、ある時間 t でのフィレット高さを平衡状態、つまりフィレット高さの最大値を 1 とした時の割合に換算して評価した(Fig. 12)。

Fig. 12 の各温度のプロットにカーブフィットを施すと、フィレット高さとの関係式が得られる(式 4)。さらに式 4 を微分する事により、フィレット形成速度の式 5 が得られる。式 4 と式 5 から、ある温度 T における位置とフィレット形成速度の関係式 (式 6) が導かれる。係数 k, A_1 は粘度や温度によって異なり (式 7)、各温度におけるそれぞれの値をプロットする事により、式 8、9 が得られる(ただし、粘度は樹脂硬化前の 80~160°C の値に限定)。つまり、式 7~9 から温度 T 、フィレットの高さ X でのフィレット形成速度 v を求める事が出来る。

$$X = A_1 - A_2 \cdot e^{(-kt)} \quad \dots\dots \text{(式 4)}$$

$$v = kA_1 \cdot e^{(-kt-B)} \quad \dots\dots \text{(式 5)}$$

$$v = -k(X - A_1) \quad \dots\dots \text{(式 6)}$$

$$v = -k(\eta)(X - A_1(T)) \quad \dots\dots \text{(式 7)}$$

$$k(\eta) = 0.0233 + 0.90899 \times e^{-\eta/1.57553} \quad \dots\dots \text{(式 8)}$$

$$A_1(T) = 0.0008 \times T + 0.6558 \quad \dots\dots \text{(式 9)}$$

したがって、あるフィレット高さ X が、 $X + \Delta X$ まで上昇する時間を求めることが出来る。ここでは、フィレットの最大高さを 1 とした時の到達割合として計算しているのので、式 1 から計算した値をかけると到達距離（実際のフィレット高さ）に換算される。各、温度ごとにプロットしたものをならべると、フィレット形成の温度、時間依存性を示す Fig. 13 が得られる。Fig. 13 の時間変化を再びカーブフィットすると、

$$X = A'(1 - e^{-k't}) \quad \dots\dots \text{(式 10)}$$

のように、式 4 よりも、より簡単な式の形で表す事が出来る。

$$\text{この時の } A' \text{ と } k' \text{ は、 } A' = 1.94477 - 0.0015 \times T \quad \dots\dots \text{(式 11)}$$

$$K' = 0.25483 / (1 + e^{-0.07782(T - 382.81943)}) \quad \dots\dots \text{(式 12)}$$

として表される。この A' の値は同配合における、表面張力、接触角、密度から計算したフィレット高さの式

$$h = 1.9234 - 0.0015 \times T \quad \dots\dots \text{(式 13)}$$

とほぼ一致する。つまり、式 10 の A はフィレットの高さそのものとみて差し支えない。

同様に、配合 1072 や配合 DDS についても同様の結果が当てはまる。

式 10 に対して、各配合、各温度でのデータをカーブフィットすると Table 2 のようになる。係数 A' の値は、フィレット高さそのものであることは前述したが、式 10 に測定データを直接カーブフィットした場合にも、フィレット高さ実測値と比較的良好一致をすることがわかる (Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16)。また、相関係数 R^2 を見ても、おおむね式とデータが良く一致することを示している。係数 K' については、温度が上がるほど値が小さくなり、フィレットの形成速度も速くなる。この係数 K' の値は粘度に依存する値であると考えられる。

2-2-5. フィレット形成時間についての考察

Fig. 13 で、80℃でのフィレット形成挙動曲線に着目する。この温度でもフィレットの形成は 2～3 分以内にほとんど完了している。硬化条件は、室温から 2℃/min 昇温であり、実際にはフィレット形成はさらに低い温度で開始していると考えられる。

DSC 測定では、DDS 硬化系のエポキシマトリックス樹脂 (Table 1, No.DDS) の反応は 90℃以

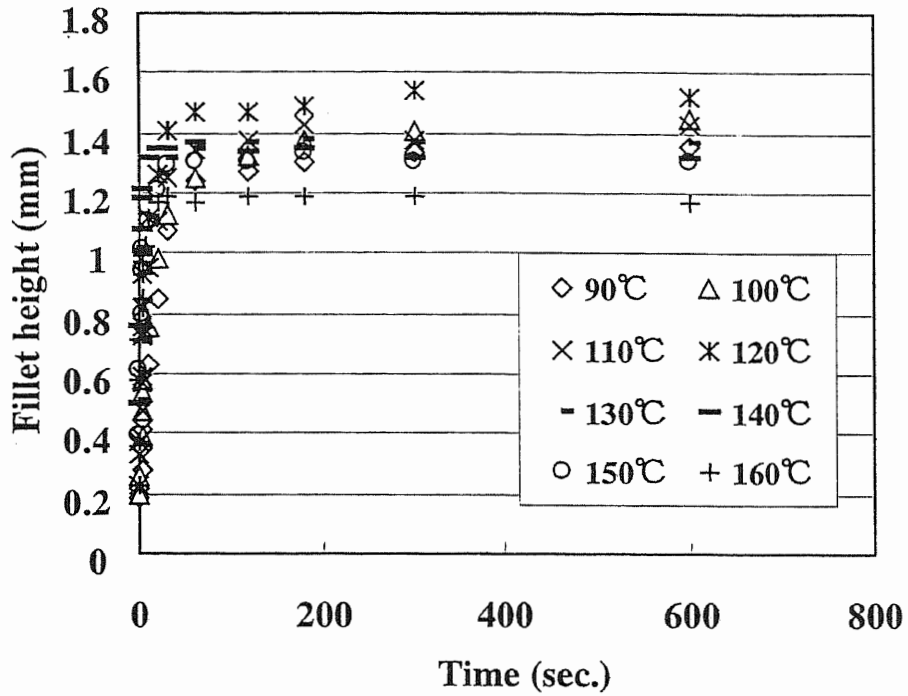


Fig. 11 Time dependence of actual fillet height

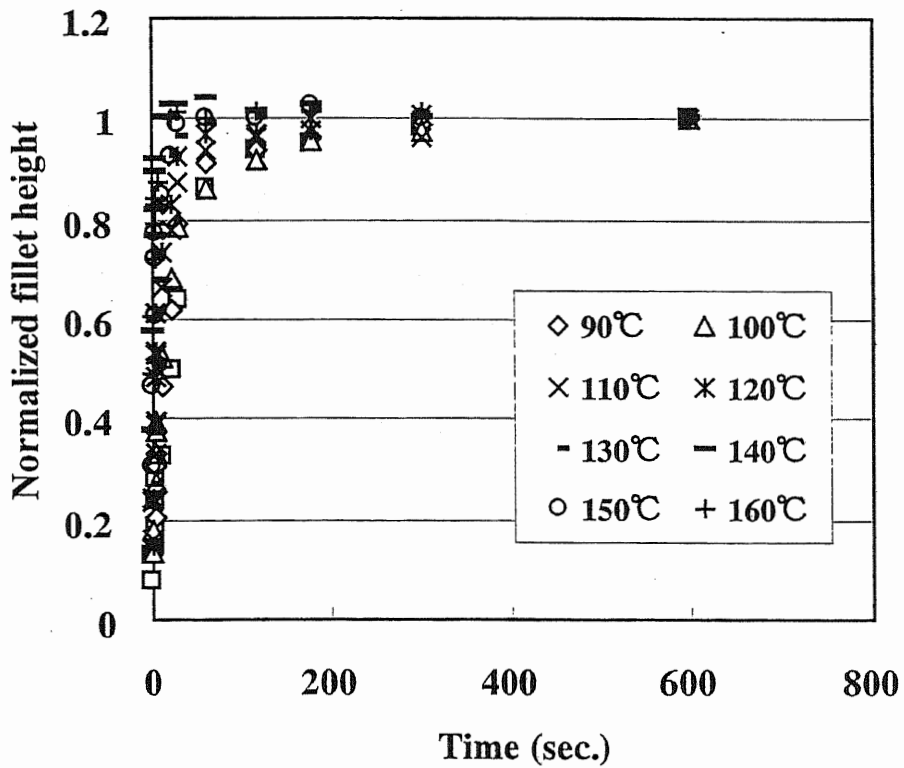


Fig. 12 Time dependence of normalized fillet height

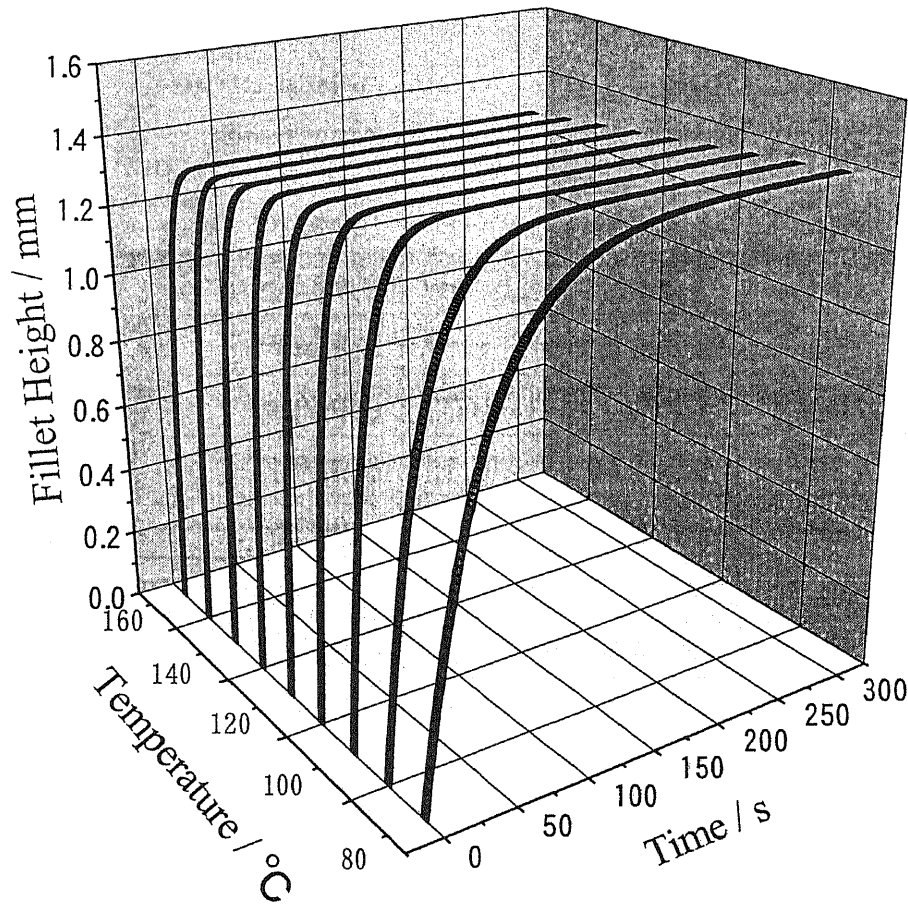


Fig. 13 Time-temperature dependence of calculated fillet height

Table 2 Curve fitting calculation

	Temp. (°C)	A	K	R ²	Actual fillet height (mm)
1001	90	1.34681	0.04866	0.99677	1.35
	130	1.3367	0.21707	0.98449	1.35
	150	1.28112	0.29402	0.96471	1.31
1072	100	1.31	0.01637	0.95090	1.30
	130	1.24724	0.03015	0.98942	1.25
	160	1.17302	0.34973	0.99261	1.22
DDS	60	1.1865	0.02337	0.99494	1.19
	80	1.15048	0.08424	0.99528	1.16
	100	1.10594	0.15159	0.99263	1.11

$$X = A'(1 - e^{-kt}) \quad X(t) = h(1 - e^{-kt})$$

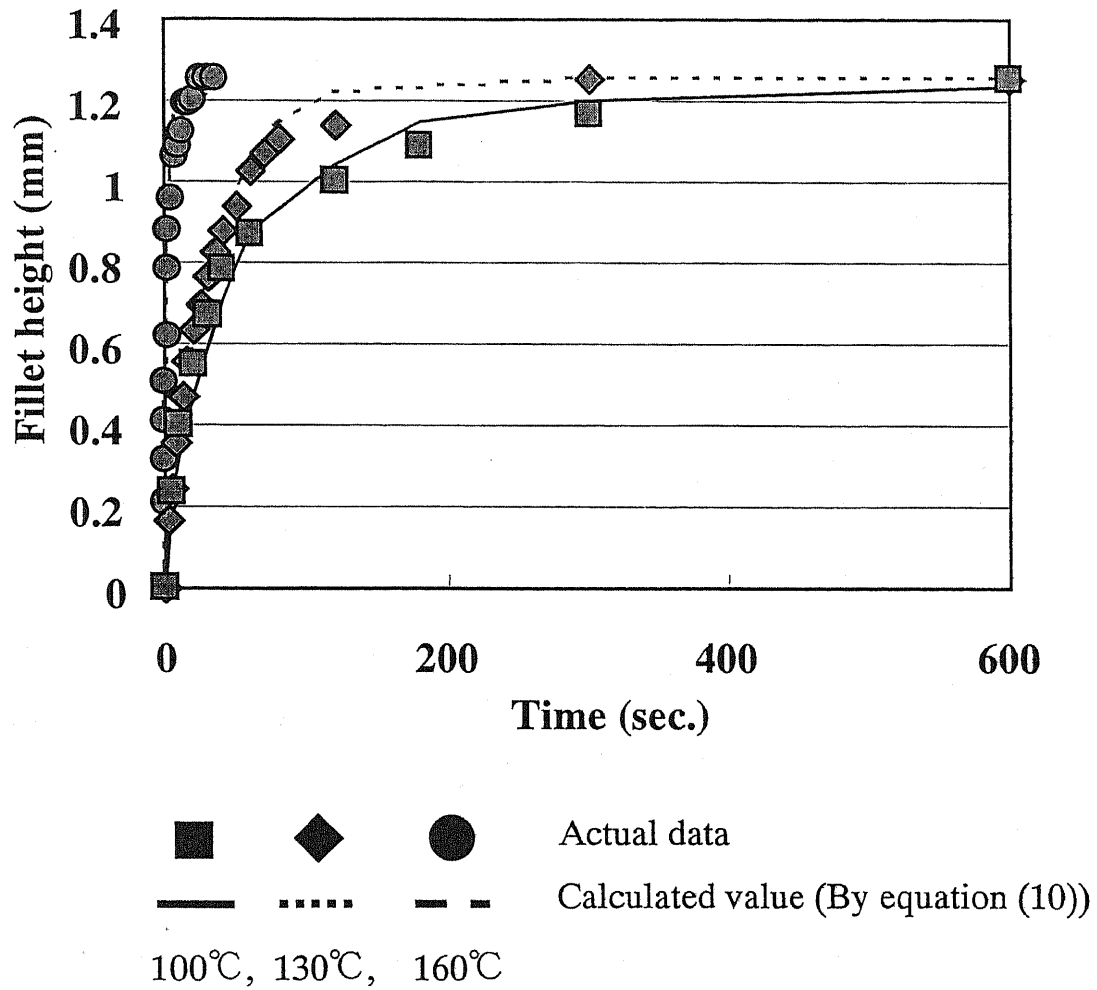


Fig. 14 Time dependence of actual fillet height and calculated fillet height by curve fitting equation (for No. 1072)

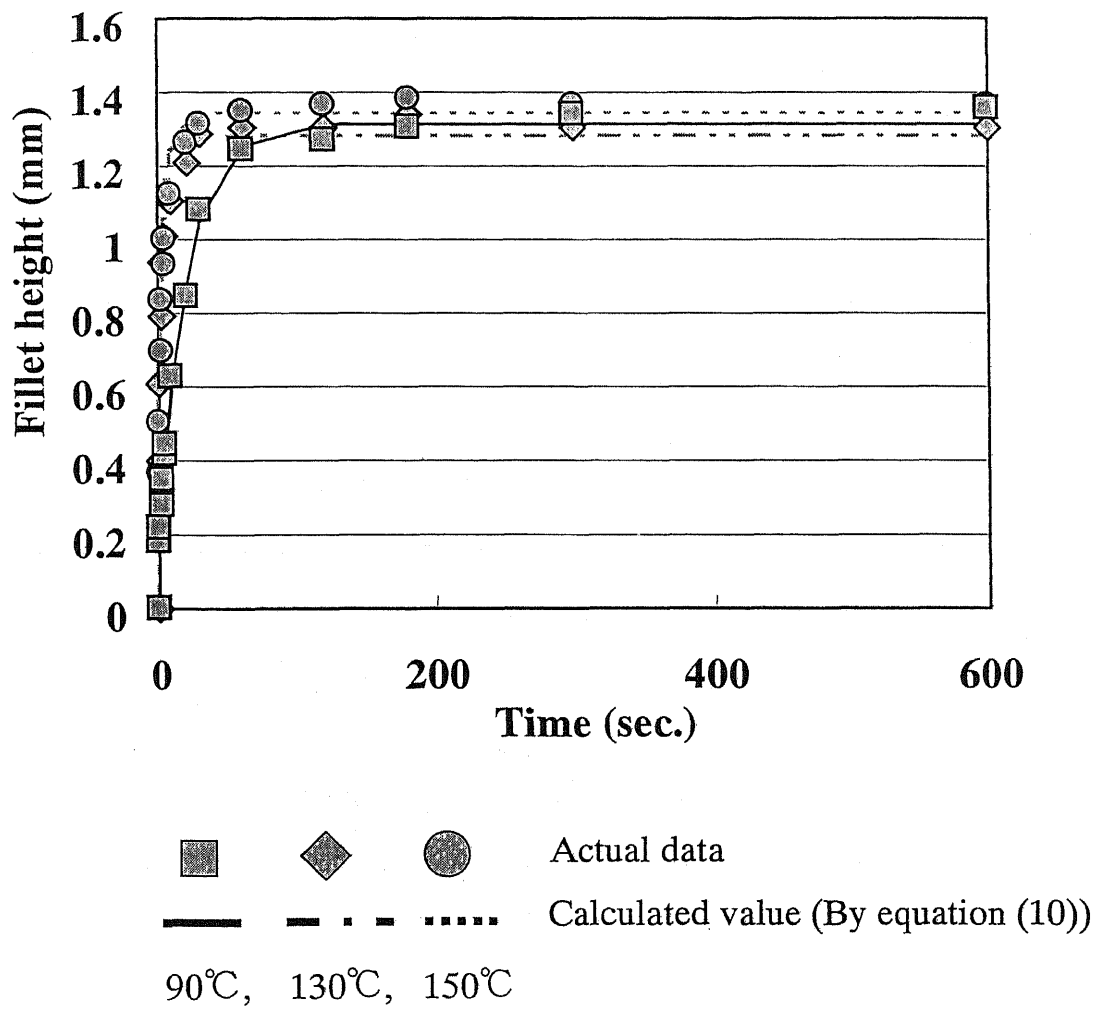


Fig. 15 Time dependence of actual fillet height and calculated fillet height by curve fitting equation (for No. 1001)

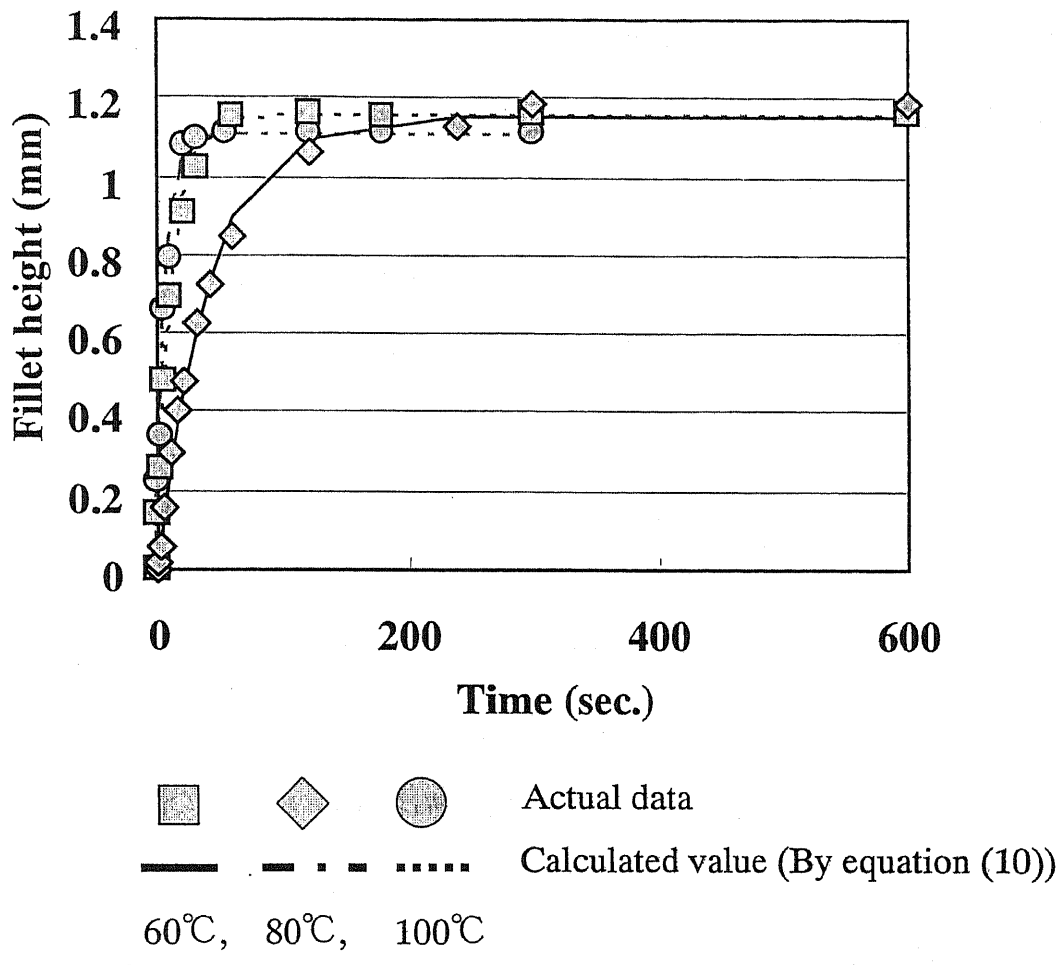


Fig. 16 Time dependence of actual fillet height and calculated fillet height by curve fitting equation (for No. DDS)

上で観測される。つまり、下側のフィレット形成は、この系の硬化前にすでに始まっていると考えられる。また、上側のフィレットに関しては、落下現象を含むので、フィレット形成、維持に硬化反応が影響を与える事が推察される。

2-3. 結論

下側のフィレット形成は、表面エネルギー γ と接触角 θ と密度 ρ によって決定される事が見出された。また、十分に樹脂が供給されれば最終的な平衡状態においては形成されるフィレットの高さは、樹脂の粘度にはよらないと考えられる。樹脂の粘度は平衡に達するまでの時間にのみ関係すると考えられる。

接触角測定装置を用いてフィレット形成の経時変化を観測した。その結果、下側のフィレット形成を表記する実験式、 $X = A(1 - e^{-kt})$ を得、実測した挙動と良く一致することを確認した。

2-4. 参考文献

1. 川崎重工(株), 東邦レーヨン(株), 航空宇宙工業会, 成果報告書 No.703 (1993), No.801 (1994)
2. 岸 肇、小田切信之、乃万文昭, 特開平 5-239317
3. R. Okada, M. T. Kortschot, *Comp. Sci. Tech.*, **62**, 1811 (2002)
4. W. L. Hedges, R. A. Buyny, M. A. Boyle, C. J. Martin, K. D. McVicker, *Jpn. Int. SAMPE Tech. Sem. Prep.*, 8 (2004) Kyoto
5. L. Z. Zhou, P. D. Christou, W. L. Hedges, US Patent 2002/0079052A1
6. L. Z. Zhou, P. D. Christou, US Patent 6440257B1
7. L. Z. Zhou, P. D. Christou, W. L. Hedges, 特公表 2005-506394
8. Richard A. L. Jones, Randal W. Richards, "Polymers at Surface and Interfaces", Cambridge University Press (1999)
9. G.L.Gaines,Jr., *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 1 (1972)
10. R.T.Tsay, S.C. Yan, A.Y. Lin, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5065 (1995)

11. Dataphysics 社(DataPhysics Instrument GmbH), “Application Note 5”
12. L.Zhang, L. Ren, S. Hartland, *J. Colloid. Int. Sci.*, **180**, 493 (1996)
13. 加藤 忠哉 著, “ 高分子の表面・界面(高分子サイエンス One Point 8) ”, 共立出版 (1995)
14. 井本 稔 著, “ 接着の基礎理論 ”, 高分子刊行会 (1993)
15. 2002 表面化学セミナー「表面化学の基礎から応用」テキスト, 英弘精機株式会社 (2002)
16. 久保輝一郎, 小石真純, 角田光雄 監修, 材料技術研究協会編集委員会 編, “ 複合材料と界面 ”, 総合技術出版 (1986)
17. 畑 敏雄, *高分子*, **32**, 648 (1983)
18. 栗原福次 著, “ 高分子材料大百科 ”, 日刊工業新聞社 (1999) pp548-556
19. 高分子学会編, “ 高分子データハンドブック 基礎編 ”, 培風館 (1986)

第3章. カルボキシル基を含むアクリロニトリル-ブタジエンゴムによる複合材料用エポキシ樹脂の強靱化

3-1. 緒言

今まで、自己接着性を発現させるためには、十分なフィレット形成がなされる必要がある事を第1章において述べてきた。しかも、フィレット形成高さは、樹脂の表面自由エネルギーと関連があり、Wilhelmyの一般式を変形した式によって表されることを述べた(第2章)。従って、どの様な分子構造のエポキシ樹脂を使用しても、エポキシ樹脂をマトリックスとする場合には表面自由エネルギーが、ほぼ一定となるため、航空機用途としては様々な特性のうち、最もバランスをとる事の難しい「強靱化」に焦点をあてて検討することが可能である。軽量化を目指す場合、できる限り少ない靱性化剤の添加量によって、マトリックス樹脂の強靱化が達成できる「靱性化剤」が望まれる。多くの場合、靱性化剤は高分子であるために、添加によってエポキシマトリックス樹脂が高い粘度となり、プリプレグ製造工程において含浸速度の低下を招くためである。

一般に、カルボキシル基末端液状ニトリルゴム(CTBN)による、エポキシ樹脂の改質に関しては様々な報告がなされている¹⁻⁷。しかしながら、その添加量はかなり高い量が必要とされ、添加量の増加とともに強度の低下がもたらされるという欠点を持つ^{3,4,7}。さらに、高性能エポキシマトリックス樹脂で用いられる多官能性エポキシ樹脂に対しては、強靱性改質効果が小さいとの報告がなされている^{1-6,8}。

一方、固体カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムは、少ない添加量で多官能性エポキシ樹脂を改質できることが判っているが^{7,8}、相分離構造が複雑で、強靱化に関する最適な分子量や添加量、相分離構造についての報告はなされていない¹³⁻¹⁶。

本章では、固体カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムが、なぜ少ない添加量でも、多官能性エポキシ樹脂を主体とした、航空機用マトリックス樹脂の強靱化をなしえるのかに関して検討をした。固体カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムには、市販のNipol-1072を用い、テトラヒドロフラン-メタノール系で分画沈殿を行い、分子量の異

なる成分に分画した⁹⁾。分画された固体カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムを、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM)、ジシクロペンタジエニル型エポキシ樹脂 (DCPDE)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DGEBA)の混合物からなる、高性能エポキシマトリックス樹脂に、添加量を変えて混合し、その破壊靱性値、曲げ強度から物性の変化を評価した。そして、破断面のモルホロジー観察から、相分離構造と破壊靱性の関連を比較した。

3-2. 実験

3-2-1. 試料

マトリックス樹脂には、市販の多官能エポキシ樹脂としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM 住友化学工業(株)製 ELM-434[®] エポキシ当量 120)、ジシクロペンタジエニル型エポキシ樹脂(DCPDE 大日本インキ化学工業(株)製 HP-7200[®] エポキシ当量 265)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DGEBA 東都化成(株)製 YD-128[®] エポキシ当量 190)を、重量比 70:25:5 で混合して、そのまま用いた。硬化剤は、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS 和歌山精化工業(株)製)を用いた。カルボキシル変性ニトリルゴム(NBR-1072 と略)は市販品(日本ゼオン(株)製 Nipol 1072[®]: カルボキシル基含量 5mol%)を分別沈殿法により分画して用いた。これら試料の化学構造を Scheme 1 および Scheme 2 に示した。

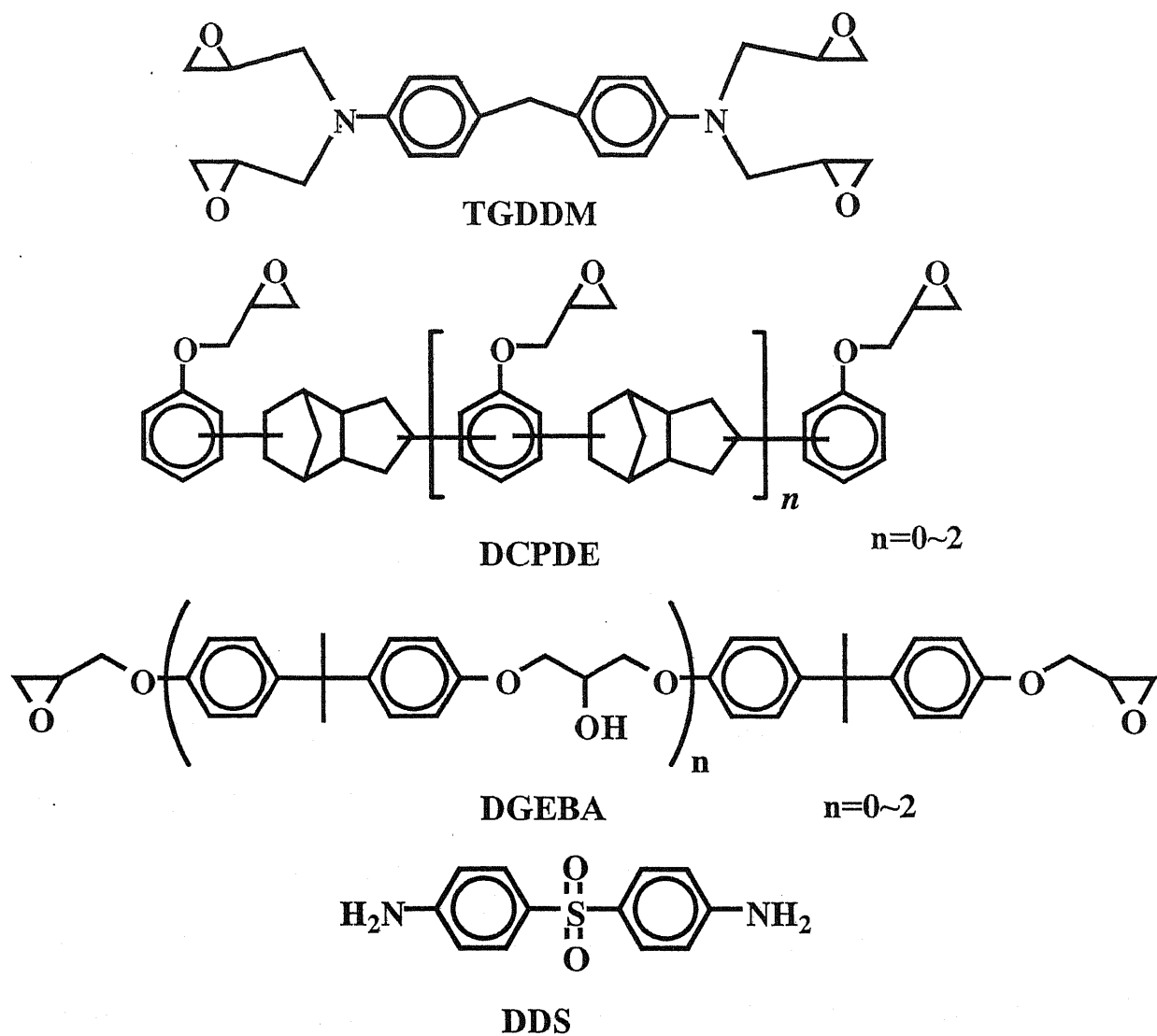
3-2-2. カルボキシル変性ニトリルゴムの分画

カルボキシル変性ニトリルゴム NBR-1072 の濃度 8.4 wt% テトラヒドロフラン(THF)溶液を用い、メタノール中に 25℃で分別沈殿させ、全体を 5つの分子量に分画した⁹⁾。

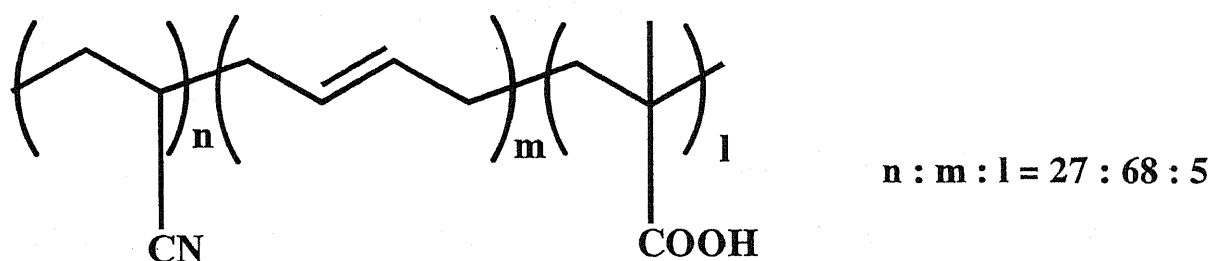
3-2-3. エポキシ樹脂硬化物の作製

改質剤とエポキシ樹脂、硬化剤(エポキシ基の 0.7 当量のアミノ基活性水素含有)を、メチルエチルケトン中 60℃で混合し、減圧下 60℃/2~4 時間で溶剤を除去した。得られた樹脂を、テフロンシートを表面に張ったアルミ製のモールドに注型し、室温から 2℃/min で 180℃まで昇温し、その後 180℃/2 時間で加熱硬化させた。硬化後、室温まで自然冷却した。

3-2-4. 測定



Scheme 1 Chemical structure of matrix resins



NBR1072 : Poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-methacrylic acid)

Scheme 2 Chemical structure of modifier

IR スペクトルは、Perkin Elmer 社製 System2000 FT-IR により測定した。分画したポリマーの分子量は、THF 溶媒中、GPC：東ソー社製 HLC-8020 により測定した。破壊靱性試験は ASTM E399 に準じて 3 点曲げ試験片を用い、クロスヘッド速度 1mm/min で行った。曲げ試験は、JIS K7171 に準じてクロスヘッド速度 2mm/min で行った。硬化物のガラス転移温度(Tg)は、熱機械分析(TMA：セイコー電子社製 TMA/SS-120；窒素下、昇温速度 5°C/min)、および動的粘弾性分析(レオメトリックス社製 RDS-II；窒素下、昇温速度 5°C/min 周波数 1Hz)により測定した。また、硬化物の相構造は、走査型電子顕微鏡(SEM：日立製作所社製 S-3500N；加速電圧 15kV, 厚さ 10nm、Au コーティング)、透過型電子顕微鏡(TEM：日立製作所社製 H-800；加速電圧 100kV, 厚さ 50~60nm 超薄切片, OsO₄ 染色)と動的粘弾性分析により測定した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. カルボキシル変性ニトリルゴムの分画

分別沈殿法により得たカルボキシル変性ニトリルゴム(NBR-1072)は、重量平均分子量(M_w) 590,000、300,000、110,000、50,000、30,000、の 5 つに分画された。Table 1 に分画成分の分子量と分画比を、Fig. 1 に分画したポリマーの GPC 曲線を示した。このうち、590,000、300,000、110,000 の 3 種の分画成分を多官能エポキシマトリックス樹脂系の改質剤として用いた。分画されたゴムのカルボキシル基含有量は分子量に依存しないことを IR スペクトルにより確認した。

3-3-2. エポキシ樹脂硬化物の物性

Table 2 にエポキシマトリックス樹脂の組成比を示した。TGDDM と DCPDE と DGEBA の重量比は 70:25:5 とした。これは、航空機用のマトリックス樹脂として、高い耐熱性と低い吸水性、および炭素繊維に含浸させる時の適度な粘度を示す樹脂とするためである。また、硬化剤 DDS はエポキシ基に対し 0.7 当量としたが、これは、DDS の含有量が多いとマトリックス樹脂中での硬化剤の含有量が多くなり、プリプレグが製造しにくくなるためである。

このエポキシ樹脂系に対して分画したゴムを添加して改質した。改質剤の添加量は、エポ

Table 1 Fractionation of NBR

	Weight ratio (%)	Molecular weight		Tg (°C)
		Mw ($\times 10^5$)	Mw / Mn	
Fr-1	1	0.3	1.5	-
Fr-2	8	0.5	1.8	-
Fr-3	27	1.1	2.6	-23
Fr-4	51	3.0	3.0	-25
Fr-5	13	5.9	4.4	-26

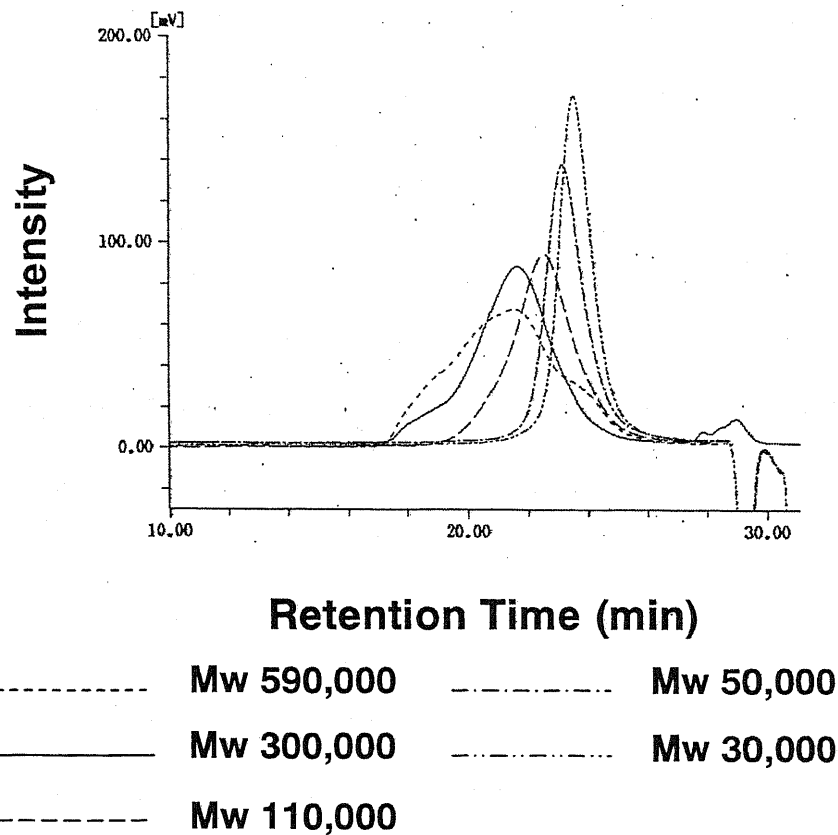


Fig.1 GPC profiles

Table 2 Composition of matrix resins¹⁾

Entry No.	TS-148L	TS-148M	TS-148H
TGDDM (ELM-434)	70	70	70
DCPDE (HP-7200)	25	25	25
DGEBA (YD-128)	5	5	5
NBR-1072 Fr-3²⁾	3~10		
NBR-1072 Fr-4²⁾		3~10	
NBR-1072 Fr-5²⁾			3~10
DDS (0.7eq for Epoxy)	31	31	31

1) Weight ratio

2) Entry number in Table 1

キシ樹脂 100 重量部に対する添加量 (phr; parts per hundred parts of resin)で示した。改質結果を Table 3 に示した。改質剤を添加した硬化物は主に淡黄褐色不透明または褐色不透明であった。また、これらのゴム改質による硬化物のガラス転移温度 (T_g) の変化はほとんどないことが認められた。改質硬化物の破壊靱性値 K_{IC} に対する改質剤の添加量の影響を Fig. 2 に示した。3phr 添加では、どの分画分子量においてもあまり改質効果が認められなかったが、 $M_w=110,000$ 、 $300,000$ で添加量が 5phr 以上の場合では破壊靱性値 K_{IC} が未改質系に比べて 50% 増加した。マトリックス樹脂に要求される特性の一つとして高弾性率が要求され、改質剤添加系においても弾性率低下の少ない事(曲げ弾性率で約 3.4GPa 以上)が求められるが、このゴム改質の場合、曲げ弾性率は 5phr までの添加では未改質系の 83%~86% で、その低下は少なかった。しかし、10phr 添加では未改質系の 62%~75% となり、かなりの低下を示した。

K_{IC} の改質剤分子量依存性を Fig. 3 に示した。5phr 添加、10phr 添加では $M_w=110,000$ 、 $300,000$ の場合に破壊靱性値が 50% 増加し、 $M_w=590,000$ の場合、やや改質効果が低下した。これらの結果は、少ない添加量で破壊靱性を向上させるためには、 $M_w=110,000$ 、 $300,000$ のゴムの 5phr 添加が好ましいことを示している。

3-3-3. 改質系硬化物の SEM および TEM によるモルホロジー

Fig. 4 に改質系硬化物の破断面の SEM 写真を示した。 $M_w=110,000$ のゴムによる改質では、添加量 5phr (a)、10phr (b) の場合、エポキシマトリックス中に粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 程度の改質剤粒子が分散した海島構造を示した。 $M_w=300,000$ のゴムを 5phr (c)、10phr (d) 添加した場合には、分散した $0.3\mu\text{m}$ 程度のゴム粒子がやや凝集した海島構造を示した。Fig. 4 (e) は、 $M_w=110,000$ の改質剤を 5phr 添加した時の拡大図であり、ゴム粒子の分散が認められる。また、Fig. 4 (f) は、 $M_w=300,000$ の改質剤を 5phr 添加した時の拡大図であり、ゴム粒子の凝集状態がより明確に観察される。これらの改質系では、破壊靱性値が未改質系に比して 50% 増加した。しかし、Fig. 5 に示すように、 $M_w=590,000$ のゴム添加系では、添加量 5phr (a)、10phr (b) で、相分離したゴム粒子がさらに凝集した相分離構造の形成が認められ、これらの改質硬化物の破壊靱性値は未改質系に比して 30% の増加となった。

Table 3 Physical properties of modified epoxy resins

No.	Conc. (phr)	Mw ($\times 10^5$)	K_{IC} ($MN/m^{3/2}$)	n^1	Flexural Modulus (GPa)	n^1	Tg ²⁾ (°C)	Tg ³⁾ (°C)	Remark ⁴⁾
TS-148BL	0	—	0.75 ± 0.16	5	4.11 ± 0.15	4	202	245	Transparent
TS-148L-3	3	1.1	0.83 ± 0.07	4	3.53 ± 0.10	4	214	250	Translucent
TS-148M-3	3	3.0	0.83 ± 0.07	4	3.51 ± 0.11	4	213	251	Opaque
TS-148H-3	3	5.9	0.96 ± 0.17	4	3.51 ± 0.09	3	210	251	Opaque
TS-148L-5	5	1.1	1.20 ± 0.21	3	3.53 ± 0.07	2	205	260	Opaque
TS-148M-5	5	3.0	1.16 ± 0.05	3	3.44 ± 0.20	3	208	260	Opaque
TS-148H-5	5	5.9	0.94 ± 0.07	4	3.41 ± 0.20	2	203	258	Opaque
TS-148L-10	10	1.1	1.16 ± 0.07	3	3.07 ± 0.11	2	212	249	Opaque
TS-148M-10	10	3.0	1.15 ± 0.11	3	3.24 ± 0.13	2	208	249	Opaque
TS-148H-10	10	5.9	1.04 ± 0.07	3	2.56 ± 0.03	2	202	245	Opaque

1) Number of specimens tested 2) By TMA 3) By dynamic viscoelastic analysis

4) By visual evaluation

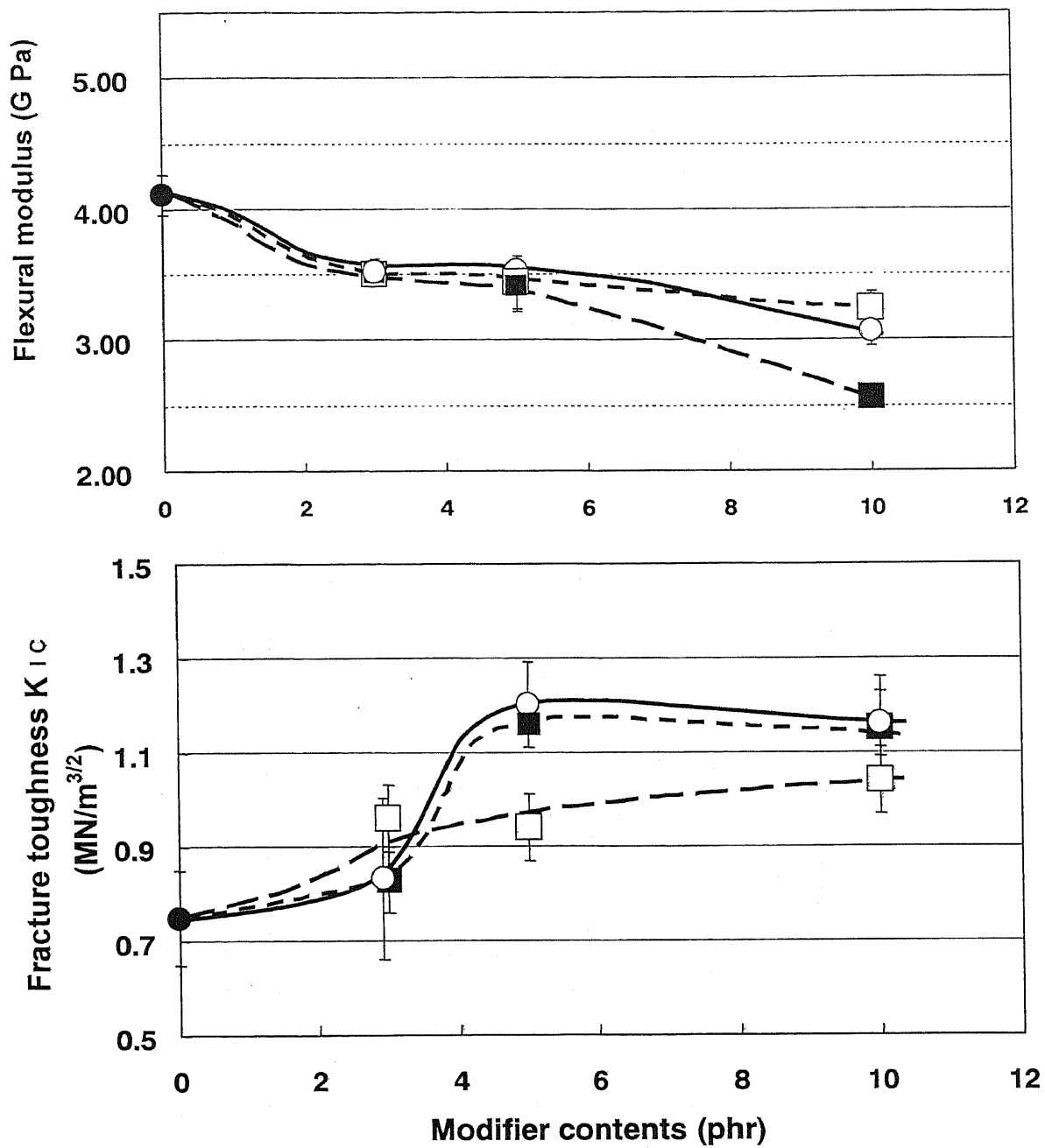


Fig. 2 Dependence of fracture toughness and flexural modulus for modified resins on modifier content

●, Control ; ○, Mw 110,000 ; ■, Mw 300,000 ; □, Mw 590,000

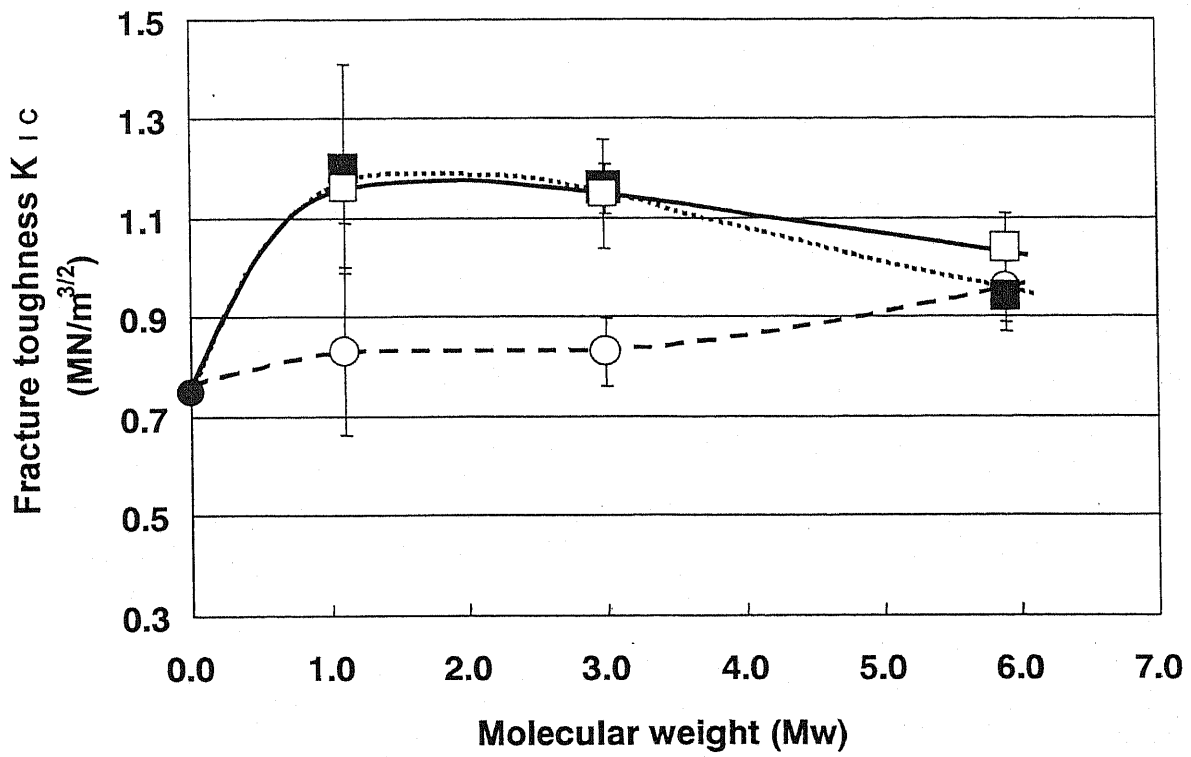


Fig. 3 Dependence of fracture toughness for modified resins on modifier molecular weight

●, Control ; ○, 3phr addition ; □, 5phr addition ; ■, 10phr addition

これらの結果より、CTBN などと比較して高分子量の NBR-1072 による強靱化は、 $M_w=110,000\sim 300,000$ の範囲で、相構造が海島構造であるか、または、やや凝集した海島構造により達成されることがわかった。Qian ら^{17,18} は、ピペリジン硬化 DGEBA のコアシェル型アクリル粒子の添加による改質において、単純な粒子の分散構造だけでなく、やや凝集した分散構造の場合にも破壊靱性値が高くなる事を示しており、現在の分画された高分子量のゴムによる改質は類似の挙動であると考えられる。

Fig. 4 の SEM は、やや不明瞭であるため、硬化物のミクロ相分離構造をさらに TEM により検討した (Fig. 6)。この場合にも、SEM 写真と同様の相分離構造が確認され、 $M_w=110,000$ のゴム添加系は改質剤粒子が分散した海島構造であるが、 $M_w=300,000$ のゴム添加系ではゴム粒子がやや凝集している。また、TEM 写真のゴム粒子 ($0.3\mu\text{m}$) を画像処理等により幾つかの集合体にまとめてみても、そのまとまりは、約 $2\mu\text{m}$ 程度の粒子群と見なすことが出来る。これらの相分離状態を模式的に Fig. 7 に示した。粒子のより強い凝集状態では、破壊時のクラックが凝集粒子間に広く存在するエポキシマトリックス相内を進行し、ゴム粒子が有効に作用せず、破壊靱性値が高くなると考えられる。

3-3-4. 硬化物の動的粘弾性測定

得られた硬化物の動的粘弾性挙動を Fig. 8 に示した。未改質硬化物の $\tan\delta$ のピークは 245°C 付近に存在し、 270°C 付近にショルダーピークが存在している。改質系では未改質の場合に比べて、よりブロードなピークとなっている。これは、今回の硬化条件 (180°C) ではエポキシマトリックスの硬化が完全には進行していないことを示している。ショルダーピークの出現は粘弾性測定時の加熱により残存していたエポキシ基が反応したことに対応していると考えられる。しかしながら、貯蔵剛性率 G' はゴムの添加により未添加系と比較してやや低下し、 -26°C 付近にゴムの T_g に基づく小さなピークが観測され、改質硬化物が相分離構造を有していることを示しており、SEM、TEM の結果と一致している。

3-4. 破壊靱性向上のメカニズムについて

本章で検討した、高分子量カルボキシル基含有固形ニトリルゴムでは、分画によって得た

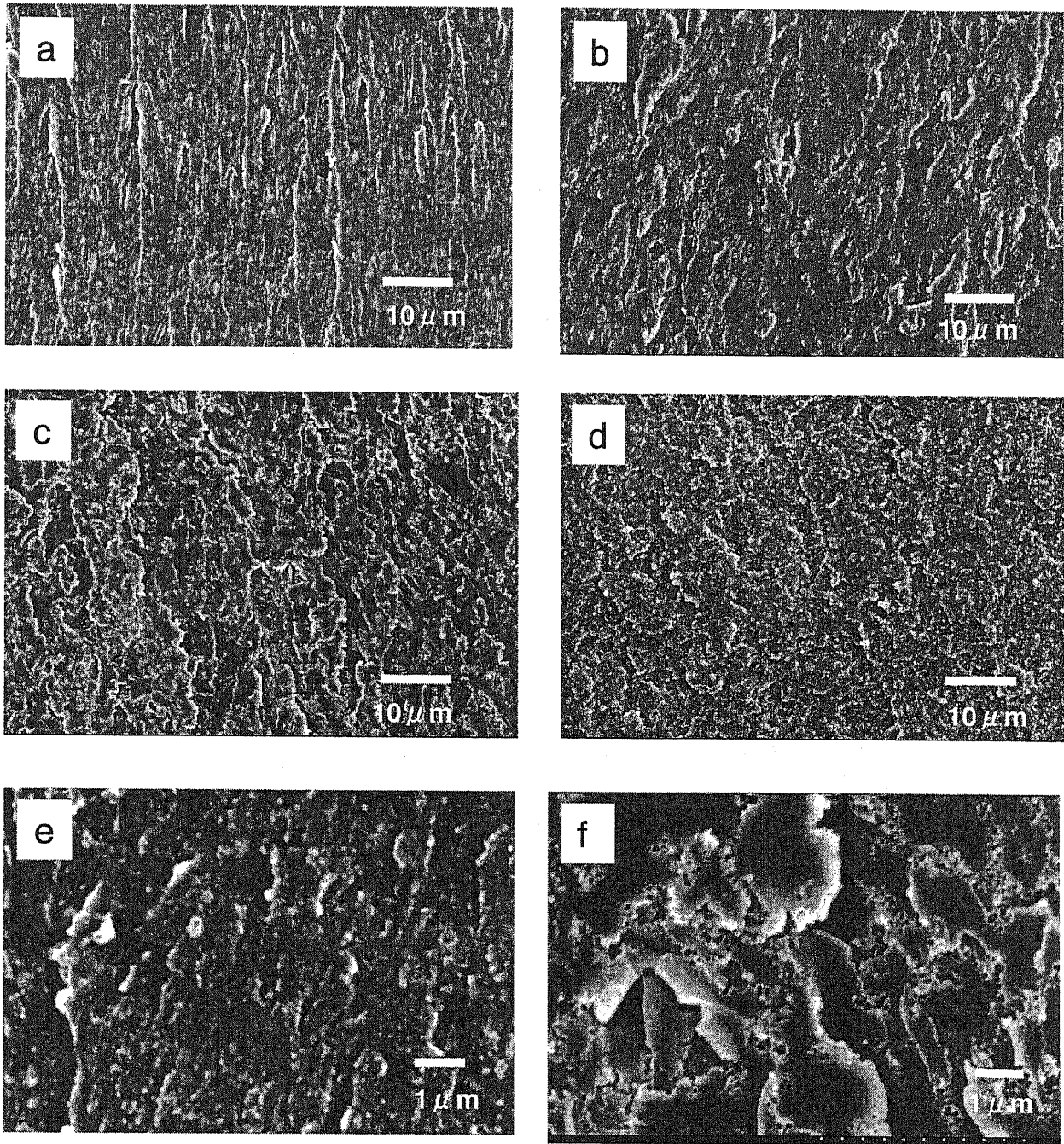


Fig. 4 SEMs of fracture surfaces for modified resins

- (a) 5phr addition, $M_w 1.1 \times 10^5$ (b) 10phr addition, $M_w 1.1 \times 10^5$
(c) 5phr addition, $M_w 3.0 \times 10^5$ (d) 10phr addition, $M_w 3.0 \times 10^5$
(e) 5phr addition, $M_w 1.0 \times 10^5$ (f) 5phr addition, $M_w 3.0 \times 10^5$

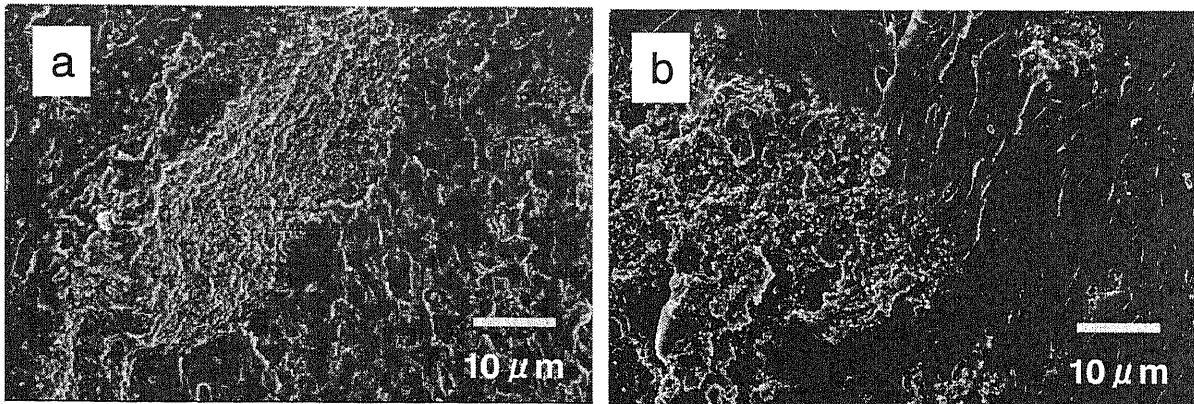


Fig. 5 SEMs of fracture surfaces for modified resins
 Rubber Mw 5.9×10^5 (a) 5phr addition, (b) 10phr addition

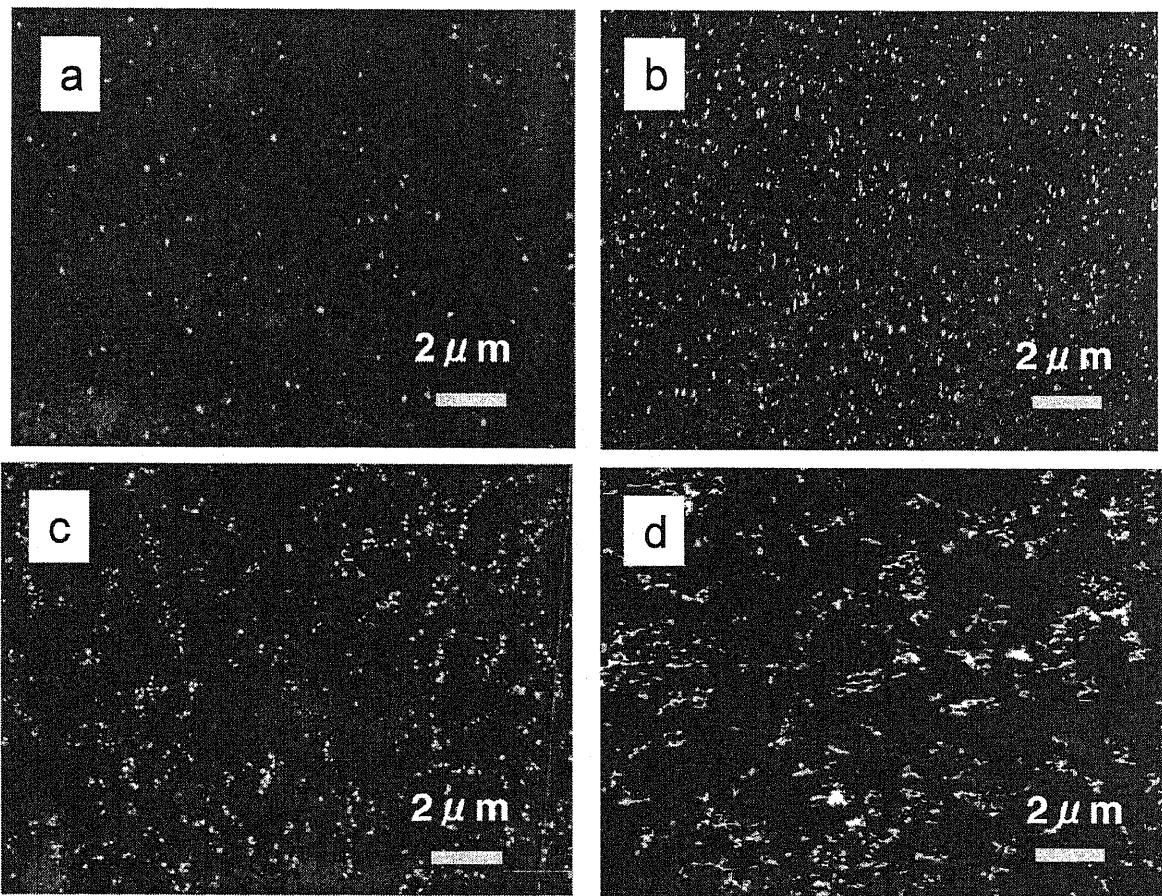
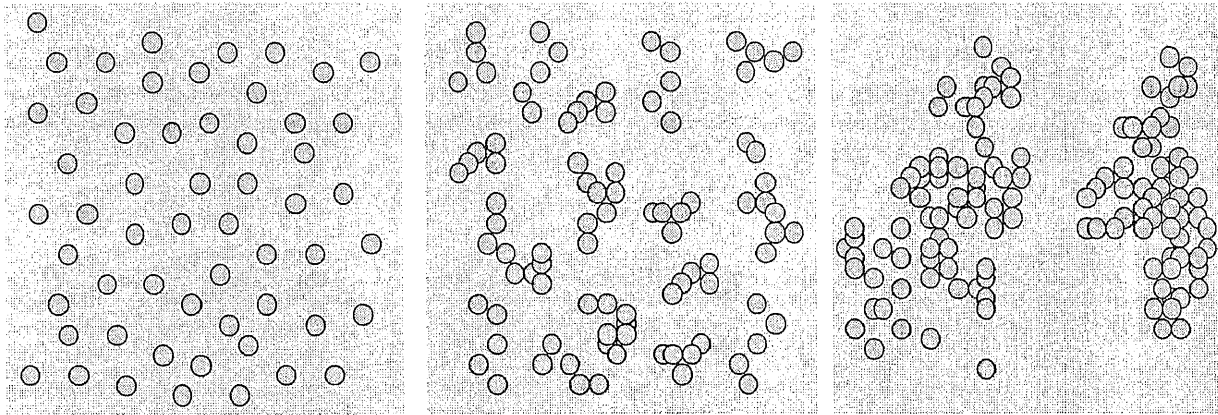


Fig. 6 TEMs of modified resins

(a) 5phr addition, Mw 1.1×10^5 (b) 10phr addition, Mw 1.1×10^5
 (c) 5phr addition, Mw 3.0×10^5 (d) 10phr addition, Mw 3.0×10^5



Sea and island

$K_{IC} = 1.15 \sim 1.20$

Weak aggregation

$K_{IC} = 1.15 \sim 1.20$

Strong aggregation

$K_{IC} = 0.94 \sim 1.04$

Fig. 7 Schematic depiction of morphologies for modified resins

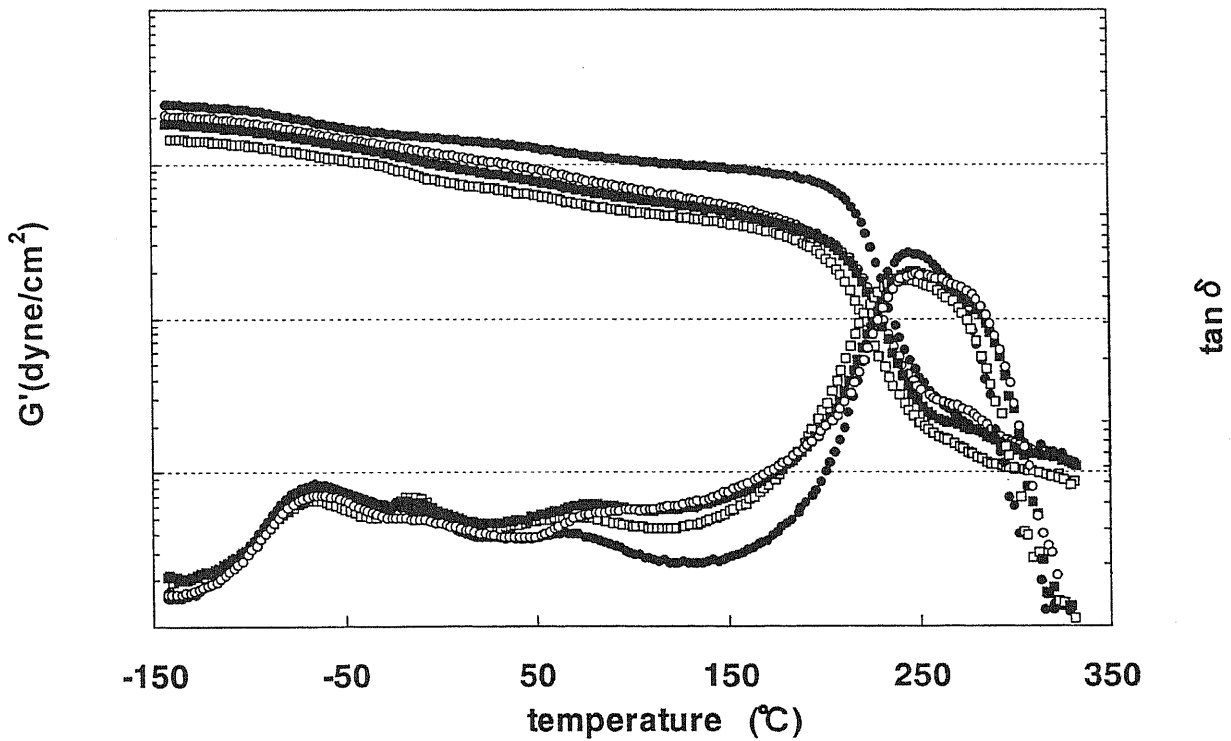


Fig. 8 Temperature dependence of storage modulus (G') and loss tangent ($\tan \delta$) of modified resins (Modifier content 10phr)

●, Control ; ○, Mw 110,000 ; ■, Mw 300,000; □, Mw 590,000

	Contents of NBR 3 phr	Contents of NBR 5 phr	Contents of NBR 10 phr
Mw = 110,000	$K_{IC} = 0.83$ Tg = 250 Sea and Island	a $K_{IC} = 1.20$ Tg = 260 Sea and Island	b $K_{IC} = 1.16$ Tg = 249 Sea and Island
Mw = 300,000	$K_{IC} = 0.83$ Tg = 251 Sea and Island	c $K_{IC} = 1.16$ Tg = 260 Weak Aggregation	d $K_{IC} = 1.15$ Tg = 249 Weak Aggregation
Mw = 590,000	$K_{IC} = 0.96$ Tg = 251 Strong Aggregation	$K_{IC} = 0.94$ Tg = 261 Strong Aggregation	$K_{IC} = 1.04$ Tg = 245 Strong Aggregation

Fig. 9 Morphology of rubber modified resins

分子量 M_w 110,000 と M_w 300,000 の場合に、エポキシマトリックス樹脂に対して 5phr、10phr の添加で高い破壊靱性値を示した。そのモルホロジーは、 M_w 110,000 の場合は、海島型の相分離構造であり、 M_w 300,000 の場合には、やや凝集した海島型の相分離構造であった。ゴム粒子のサイズは $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ である。分子量が 110,000 の場合は、このサイズのゴム粒子が均一に分散し、粒子間のマトリックス樹脂に、せん断変形とそれに続くせん断バンドの形成によって、破壊靱性が向上したと考えられる。分子量が 300,000 の場合には、やや凝集した海島型の構造が認められるが、その凝集した単位は、 $2\sim 3\mu\text{m}$ である。従って、この凝集塊を一つの粒子と見なした場合、その周辺に与える塑性変形とせん断バンドの形成は、単独粒子が密にある場合と同様であったと考えられる。分子量が 590,000 の場合は凝集塊が、 $10\sim 20\mu\text{m}$ と大きくなるため、粒子間のせん断変形が充分でなく、クラックはエポキシマトリックス樹脂層中を抵抗なく進行したために、破壊靱性が低下したと考えられる。Wu 等¹⁰ がナイロンのゴムによる改質で述べている様に、最適な粒子サイズと粒子間距離が存在するところを示していると考えられる^{11,12}。

3-5. 結論

自己接着性に有効な高分子量カルボキシル変性ニトリルゴムによる多官能エポキシマトリックス樹脂系の改質においては、改質剤の重量平均分子量が 110,000 と 300,000 で、添加量が 5phr、10phr の場合に、破壊靱性値が未改質系の 50% 増加となった。改質硬化物のミクロ相分離構造は分子量によって異なり、分子量 110,000 では単純な海島構造であり、300,000 では、分散したゴムの粒子がやや凝集した海島構造であり、いずれのミクロ相分離構造とも破壊靱性を向上させるのに有効であることが示された(Fig. 9)。

3-6 引用文献

1. 垣内弘, 熱硬化性樹脂, **8**, 26 (1987)
2. 友井正男, ネットワークポリマー, **20**, 43 (1999)
3. 越智光一, 日本接着学会誌, **34**, 194 (1998)

4. 清水敏雄, 平野嘉彦, 神野美和, A.J.Kinloch, 熱硬化性樹脂, **15**, 175 (1994)
5. エポキシ樹脂技術協会編, “ 総説エポキシ樹脂 基礎編 II ” (2003) pp3-94, “ 応用編 II ” (2003) p102
6. A.J.Kinloch, “Structural Adhesives” Elsevier Applied Science Publishers (1986) p127
7. 東レ株式会社, 特開平 05-239317
8. 横浜ゴム株式会社, 特開平 09-143249
9. 日本化学会編, “ 新実験化学講座 19, 高分子 II ”, 丸善 (1978) p523
10. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1885 (1985)
11. R. A. Pearson, A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3828 (1996)
12. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, D. L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983)
13. M. Frounchi, M. Mehrabzadeh, M. Parvary, *Polym. Int.*, **49**, 163 (2000)
14. C. Dispenza, G. Spadaro, P. T. McGrail, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 393 (2005)
15. C. Celikbilek, G. Akovali, C. Kaynak, *Polym. Bull.*, **51**, 429 (2004)
16. B. L. Hayes, J. C. Seferis, *Int. SAMPE Symp.* **44**, 593 (1999)
17. J. Y. Qian, R. A. Pearson, V. L. Dimonie, O. L. Shaffer, M. S. El-Aasser, *Polymer*, **38**, 21 (1997)
18. L. King-F, S. Yow-der, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2313 (1998)

第4章. ポリジメチルシロキサンと*N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体から成るマルチブロック共重合体による複合材料用エポキシ樹脂の強靱化

4-1. 緒言

高性能エポキシマトリックス樹脂の強靱化に関して、3章では分画したゴム成分による改質について検討した。ゴム成分による場合、破壊靱性向上に関しては、最適な分子量における海-島型の相分離構造、および、やや凝集した海-島型の相分離構造によって達成される事が見出された。その場合のメカニズムはゴム粒子近傍でのエポキシ樹脂層の塑性変形と引き続き起こるマトリックス樹脂のせん断変形によるせん断バンドの形成と、ゴム粒子のキャビテーションによって引き起こされていると考えられる¹⁻³。一方、熱可塑性樹脂による強靱化では、熱可塑性樹脂の靱性によって達成されるため、相構造が共連続相分離構造から逆海島構造型相分離構造によって達成されると言われている^{4,5,6-14}。飯島、友井らは、長年に渡って、高い T_g を有する熱可塑性樹脂であるスチレン-*N*-置換マレイミド交互共重合体(PMS : $T_g = 224^\circ\text{C}$) およびその類縁体によるエポキシ樹脂の強靱化に関して研究しており、その結果、共連続構造によって極めて高い破壊靱性値を示すことが研究されてきた²²⁻²⁶。その場合の相分離構造は共連続相分離構造の場合に特異的に高い値を示すことが示されている。しかし、PMS は界面の接着性が不十分であるため、破壊強度が低下するという欠点を有する。

航空機用の構造材料には、ある程度の破壊靱性値を持つ材料群と更に高い破壊靱性値を有する材料群の2つの系統が使用部位の設計強度や硬化温度条件に応じて使い分けられている。前者では、主にゴムを改質剤として用い、後者では熱可塑性樹脂が主に用いられている。また、自己接着性を付与するためには、プリプレグを製造する際に、より低粘度である事が求められるので、少ない量の添加での破壊靱性向上が出来れば有効である。破壊靱性を高める可能性を持つ熱可塑性樹脂であるスチレン-*N*-置換マレイミド交互共重合体の高 T_g を生かしつつ、相構造を制御できれば、より少ない添加量で破壊靱性の向上が成しえると予測される。一方、越智、岸等の研究では、ポリジメチルシロキサンを含むポリイミドやアクリロニトリル-ブタジエンコポリマーに関して、これらのブロックポリマーが改質剤として有効に働

くだけでなく、相溶化剤としても働きシリコンやゴムによる改質効果を高めることが報告されている¹⁵⁻²¹。

本章では、シリコン骨格を含む高分子開始剤を使用したラジカル重合によってスチレン-*N*-置換マレイミド交互共重合体と使用温度範囲(-55℃~150℃)での強度に影響を与えない、低いT_gを有するシリコン骨格を持つマルチブロック共重合体を合成し、それを用いた複合材料用のエポキシ樹脂の改質を行い、シリコン骨格導入による相構造の制御と、破壊靱性の向上について検討した。

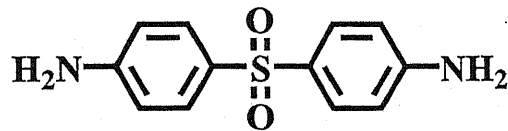
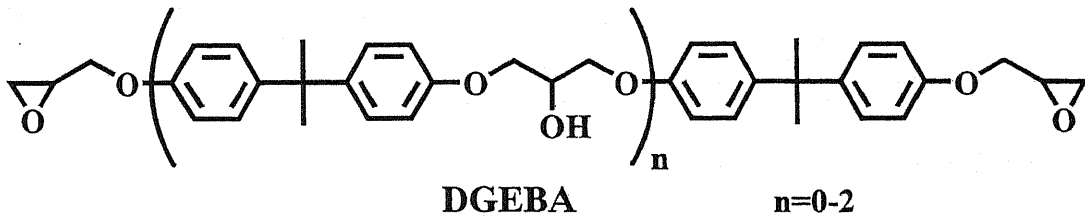
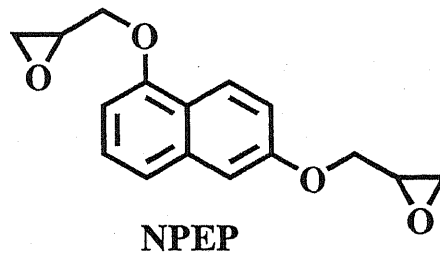
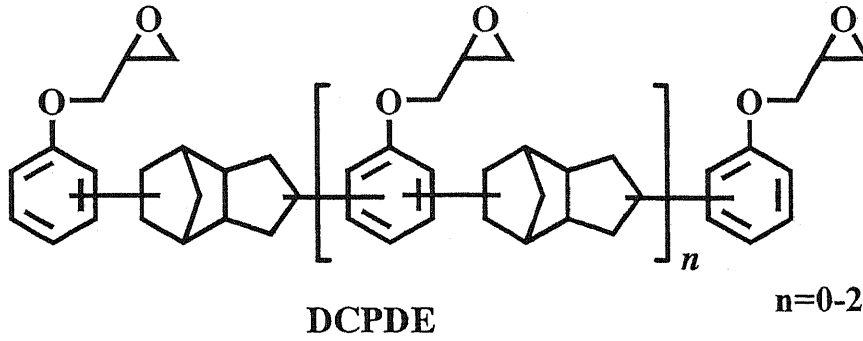
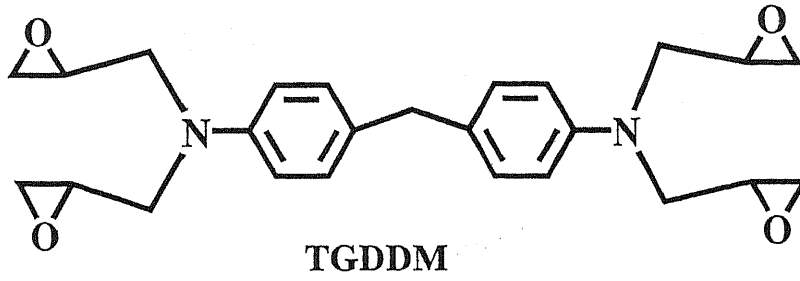
4-2. 実験

4-2-1. 試料

マトリックス樹脂には、市販の多官能エポキシ樹脂としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM 住友化学工業(株)製 ELM-434[®] エポキシ当量 120)、ジシクロペンタジエニル型エポキシ樹脂(DCPDE 大日本インキ化学工業(株)製 HP-7200[®] エポキシ当量 265)、ナフタレン型エポキシ樹脂(NPEP 大日本インキ化学工業(株)製 HP-4032[®] エポキシ当量 143)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DGEBA 東都化成(株)製 YD-128[®] エポキシ当量 190)を、重量比 20 : 40 : 10 : 30 で混合して、そのまま用いた。硬化剤は、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS 和歌山精化工業(株)製)を用いた。改質剤の合成に際しては、*N*-フェニルマレイミド(PMI 日本触媒社(株)製)、スチレン(St 関東化学工業社(株)製 : 常法により処理し減圧蒸留した)、ポリ[ポリジメチルシロキサン 4,4'-アゾビス(4-シアノペンタミド)](VPS-0501 和光純薬工業社製 : M_n ca. 40,000, ポリジメチルシロキサン鎖 M_n 5,000)を用いた。これら試料の組成比と硬化剤の当量を Table 1 に化学構造を Scheme 1 に示した。

4-2-2. 測定装置

¹H-NMR スペクトルは、日本電子社製 JEOL EX-270 により測定した。ポリマーの分子量は、THF 溶媒中、GPC:東ソー社製 HLC-8020 により測定した。分子量校正の標準物質はポリスチレンを使用した。破壊靱性試験は ASTM E399 に準じて 3 点曲げ試験片を用い、クロスヘッド速度 1mm/min で行った。曲げ試験は、JIS K7171 に準じてクロスヘッド速度 2mm/min



Scheme 1 Matrix resins

で行った。硬化物のガラス転移温度(T_g)は、動的粘弾性分析(レオメトリックス社製 RDS-II ; 窒素下、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 周波数 1Hz)により測定した。また、硬化物の相構造は、走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製作所社製 S-3500N; 加速電圧 15kV , 厚さ 10nm , Au コーティング)により観察した。

4-2-3. ポリ[ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*block*-ポリジメチルシロキサン](PMSZ)の合成

ポリ[ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*block*-ポリジメチルシロキサン](PMSZ)は、ポリ[ポリジメチルシロキサン 4,4'-アゾビス(4-シアノペンタミド)](VPS-0501)を開始剤として、PMIとStをモル比 1:1 で仕込み、アセトン/トルエン(2:1)混合溶媒中、窒素気流下、 65°C $\times 8\text{h}$ 、ラジカル重合を行い合成した²⁹⁻³²。典型的な合成方法を以下に述べる。

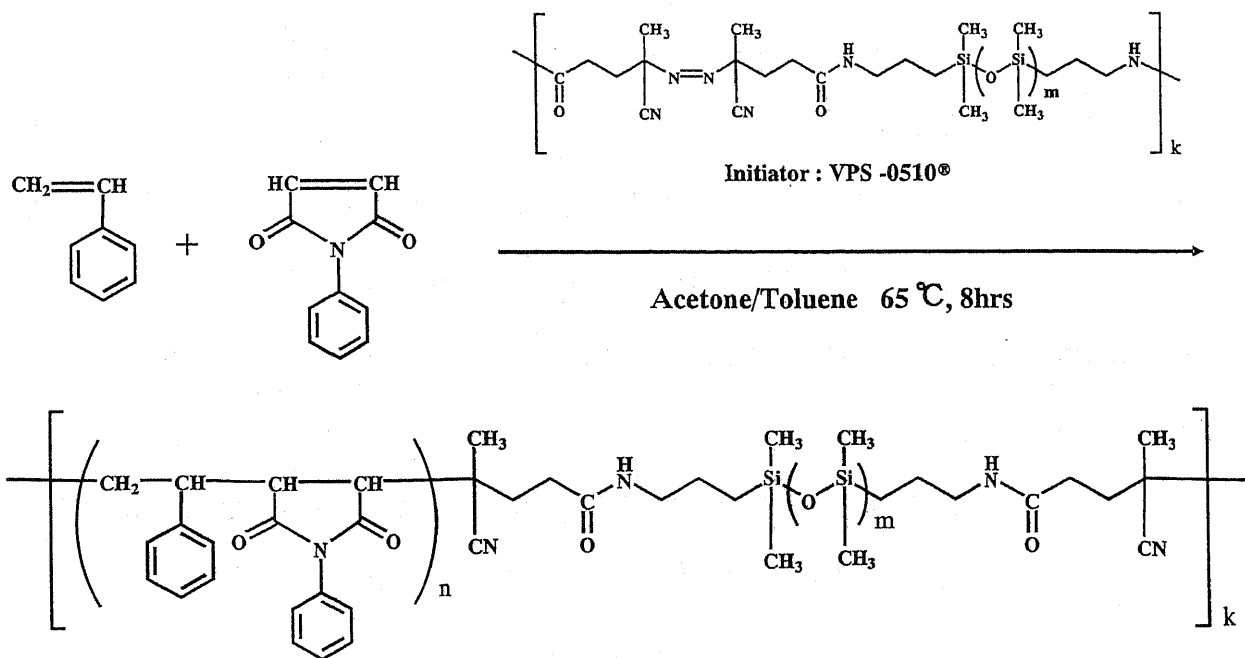
ジムロート冷却管を取り付けた三口フラスコに、PMI(17.32g , 0.10mol), St(10.42g , 0.10mol), アセトン 200ml , トルエン 100ml を加え、更に、高分子開始剤 VPS-0501(10g , アゾ基の量 2.4mmol)を加えた。窒素ガスを導入しながら 30 分間攪拌した。引き続き、窒素気流下で 65°C /8 時間でラジカル重合を行った。温度を下げて重合を停止し、THF を加えて系を希釈し、メタノール中に投入してポリマーを回収した。得られた白色のポリマーを THF/MeOH で再沈殿し、 60°C で 30 時間、真空下で乾燥し、白色のポリマーを得た(Scheme 2)。

4-2-4. 硬化物の作製・硬化条件

ブロックポリマーPMSZ は、エポキシ樹脂中にメチルエチルケトン(MEK *ca.* 20%)を用いて 60°C /1 時間かけて溶解した。エポキシマトリックス樹脂の組成は Table 1 に示す。溶解後、硬化剤である DDS を 0.7 当量加え、更に 60°C /1 時間かけて溶解した。完全に溶解後、溶液をトレーに移し、減圧下で 60°C /2 時間かけて MEK を取り除いた。脱溶剤後の樹脂を暖かい内に、テフロンシートで覆われたモールドに移し硬化させた。硬化条件は、一般に複合材料を作製する条件に近くするため、室温から $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 180°C まで昇温し、 180°C /2 時間保持して、その後室温までゆっくりと冷却する方法とした。

Table 1 Composition of matrix resins

Resin	EEW(g/eq)	Weight ratio
TGDDM(ELM-434 [®])	120	20
DCPDE(HP-7200 [®])	260	40
DGEBA(YD-128 [®])	190	10
NPEP(HP-4032 [®])	143	30
Hardner		
DDS(0.7eq)		29



Poly[poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*block*-polydimethylsiloxane](PMSZ)

Scheme 2 Synthesis of PMSZ

4-3. 結果と考察

4-3-1. ポリ[ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*block*-ポリジメチルシロキサン](PMSZ)の合成結果と性質

マルチブロックポリマーPMSZは、高い収率で得られた。Table 2 に合成したポリマーの性質を示す。PMSZ の分子量は連鎖移動剤としてドデカンチオールを用いて調整した。PMSZ 中のポリジメチルシロキサン(VPS)含有量は¹H-NMR を用いて VPS 中のメチル基水素と PMS 中の芳香族環水素から[VPS / VPS+PMS]として求めた。PMSZ 中の VPS 量は、11—38%であった。ガラス転移点(T_g)は 200℃~213℃で、PMS の 224℃とほぼ近い値となった。この高い T_g は、スーパーエンジニアリングプラスチックに相当する値である。

4-3-2. PMSZ で改質したエポキシ樹脂硬化物の物性

Scheme 1 及び Table 1 に示したマトリックス樹脂の PMSZ 添加による改質を検討した。このマトリックス樹脂は複合材料用高性能マトリックス樹脂としての基本特性(高い T_g と耐水性)を有する組成である。PMSZ 改質系マトリックス樹脂硬化物の物性を Table 3 に示す。未改質系硬化物は褐色透明であった。また、T_g は改質剤によらず、200℃~213℃と高い値を示した。PMSZ 改質系硬化物は、ブロック共重合体の分子量(以下重量平均分子量を用いる)が 442,000、655,000 と大きく、ポリジメチルシロキサン含有量が 35~37mol%と多い場合(改質剤 : PMSZ-1, PMSZ-5)マクロ相分離を起こした。ポリジメチルシロキサン含量が 28mol% の場合にも、ブロック共重合体の分子量が 420,000 では、マクロ相分離構造を示した(Table 2, PMSZ-8)。これらのマクロ相分離構造を取る改質剤に関しては、その後の物性測定は行わなかった。なお、改質剤添加量はエポキシ樹脂 100 重量部に対する添加量(phr)である。

改質剤の添加量が 5phr の系では、ポリジメチルシロキサン含量が 38~40mol%で分子量が 295,000、157,000 と小さい場合にミクロ相分離構造を示した(Table 3, Entry 1-4)。ポリジメチルシロキサン含量が 30、20、11mol%と少なくなるにつれて、ブロック共重合体の分子量が大きくても、ミクロ相分離構造を示した。ポリジメチルシロキサン含量が 40mol%で分子量が 157,000 の場合(Table 3, Entry 3)と、VPS 量 11%で分子量 664,000 の場合、破壊靱性値 K_{IC} が未

Table 2 Preparation and characterization of modifier PMSZ

Entry No.	Copolymer Composition in feed				Yield (%)	Unit ratio ^{a)} Mw ^{b)} Mw/Mn	Tg ^{c)} (°C)		
	PMI (mol)	Styrene (mol)	VPS (mmol) ^{d)}	Dodecanethiol (mol%)				PMS/VPS (10 ⁴)	
PMSZ-1	0.1	0.1	2.4	0	99	65/35	65.6	2.8	210
PMSZ-5	0.1	0.1	2.4	0.05	97	63/37	44.3	3.0	202
PMSZ-6	0.1	0.1	2.4	0.1	98	62/38	29.5	2.9	202
PMSZ-3	0.1	0.1	2.4	0.25	99	60/40	15.7	2.5	217
PMSZ-8	0.1	0.1	1.2	0	96	72/28	42.5	2.9	210
PMSZ-10	0.1	0.1	1.2	0.05	94	70/30	37.1	3.0	209
PMSZ-13	0.1	0.1	0.8	0	96	81/19	54.9	3.3	200
PMSZ-14	0.1	0.1	0.8	0.05	97	80/20	37.3	2.8	200
PMSZ-9	0.1	0.1	0.24	0	89	89/11	66.4	2.9	213

a) Unit ratio determined by ¹H-NMR b) By GPC c) By DSC d) Amount of azo group

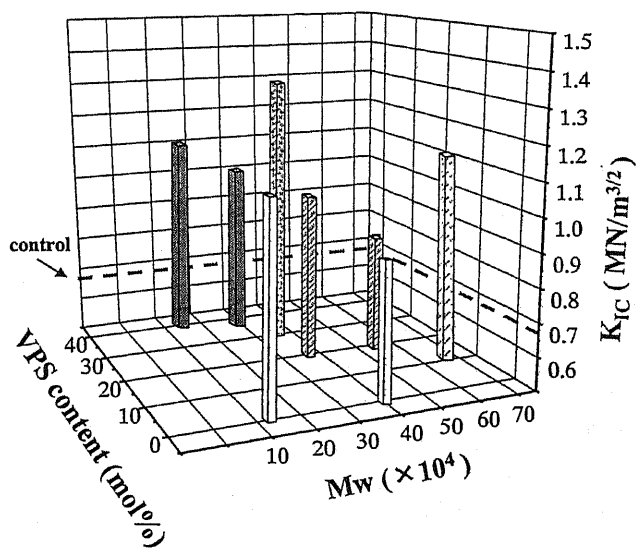
Table 3 Physical properties of cured epoxy resins modified with PMSZ

Entry No.	Modifier No.	Mw of PMSZ(10^4)	Mw of PMS/VPS (mol/mol)	Content (phr)	K_{IC} ($MN/m^{3/2}$)	n^a	Flexural Properties		Remark ^{c,d}
							Strength(MPa)	Modulus(GPa)	
Control	-	-	-	0	0.64 ±0.04	5	154 ±9	3.75 ±0.05	4 212 transparent
1	PMSZ-6	29.5	62/38	5	1.00 ±0.18	4	86 ±4	3.55 ±0.03	4 209 opaque, CC
2	PMSZ-6	29.5	62/38	10	0.71 ±0.30	3	17 ±9	2.15 ±0.09	3 210 separate, M
3	PMSZ-3	15.7	60/40	5	1.09 ±0.14	3	154 ±2	3.67 ±0.02	4 213 opaque, SI
4	PMSZ-3	15.7	60/40	10	1.26 ±0.19	3	101 ±11	3.55 ±0.05	4 210 opaque, CC
5	PMSZ-10	37.1	70/30	5	1.30 ±0.25	4	103 ±13	3.75 ±0.03	4 210 opaque, CC
6	PMSZ-10	37.1	70/30	10	1.26 ±0.09	4	71 ±4	3.66 ±0.05	4 210 opaque, CC
7	PMSZ-13	54.4	81/19	5	0.85 ±0.06	4	153 ±8	3.32 ±0.1	4 206 opaque, SI
8	PMSZ-13	54.4	81/19	10	1.14 ±0.04	4	100 ±11	3.27 ±0.09	4 206 opaque, CC
9	PMSZ-14	37.3	80/20	5	0.98 ±0.10	4	156 ±5	3.25 ±0.17	4 208 opaque, SI
10	PMSZ-14	37.3	80/20	10	1.18 ±0.18	4	89 ±10	3.51 ±0.05	4 209 opaque, CC
11	PMSZ-9	66.4	89/11	5	1.11 ±0.10	4	137 ±4	3.52 ±0.03	4 213 opaque, CC
12	PMSZ-9	66.4	89/11	7.5	1.18 -	2	133 ±10	3.46 ±0.16	3 208 opaque, CC
13	PMSZ-9	66.4	89/11	10	1.53 ±0.23	4	95 ±12	3.65 ±0.08	4 215 opaque, CC
14	PMS-101	13.0	-	5	1.10 ±0.20	4	143 ±10	3.60 ±0.68	4 205 opaque, SI
15	PMS-101	13.0	-	10	1.16 ±0.28	3	82 ±17	3.71 ±0.26	3 209 opaque, SI
16	PMS-102	39.7	-	5	0.87 ±0.07	3	148 ±13	3.63 ±0.91	3 209 opaque, SI
17	PMS-102	39.7	-	10	1.68 ±0.06	3	89 ±1	3.71 ±0.75	3 210 opaque, CC

a) Number of specimen tested b) By Dynamic Viscoelasticity c) By visual evaluation

d) Phase-separated structure: CC, Cocontinuous; SI, Sea-and-island; M, Macroscopic

Fracture toughness K_{IC} (A)



Flexural strength (B)

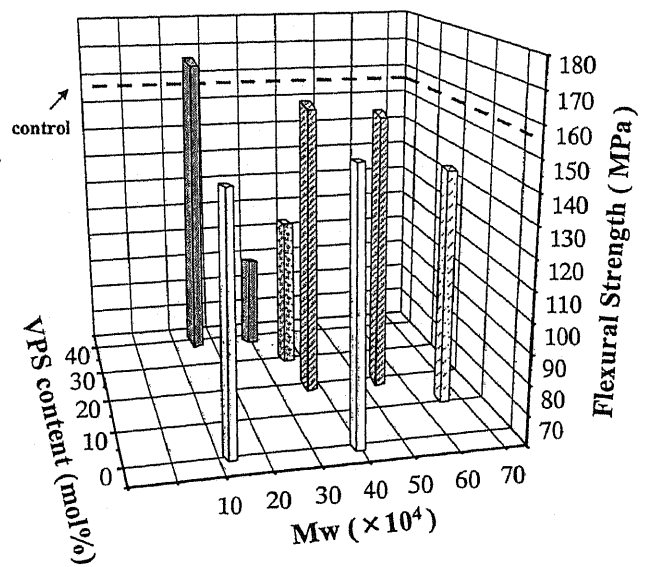


Fig. 1 Dependence of fracture toughness (A) and flexural strength (B) of epoxy resin modified with 5phr of PMSZ on VPS content and molecular weight (Mw) of modifier

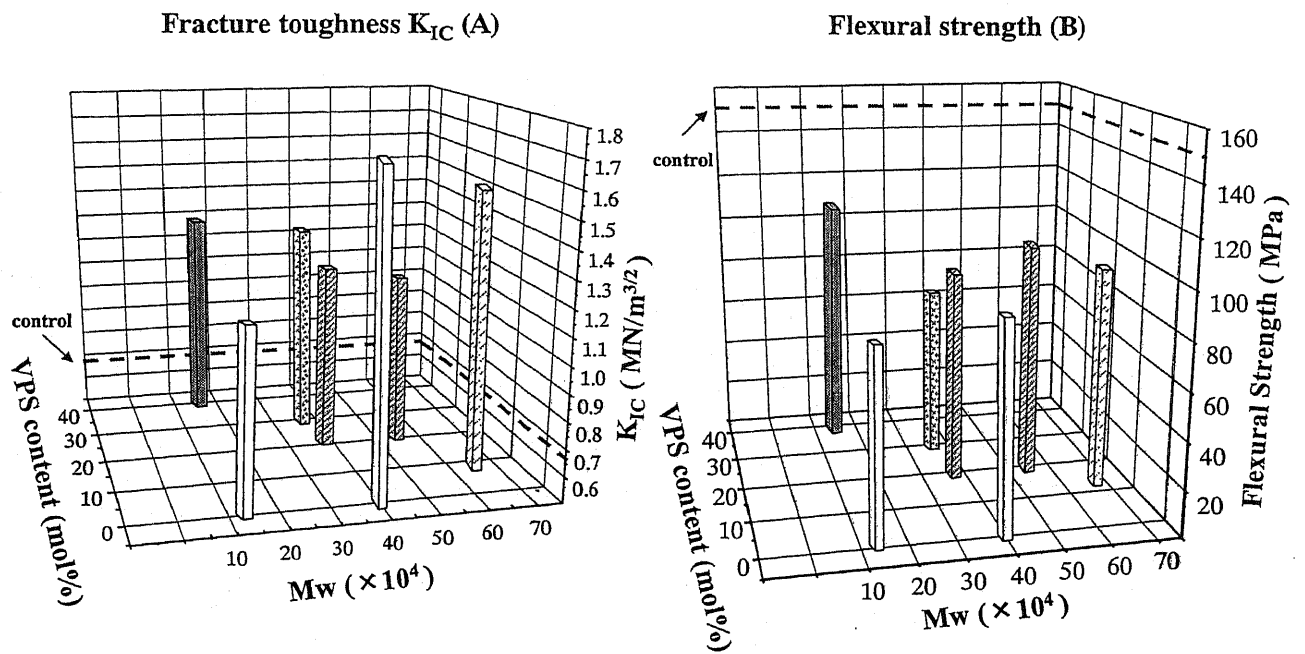


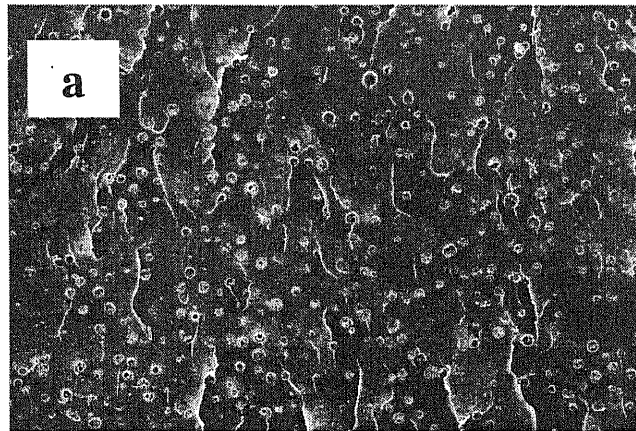
Fig. 2 Dependence of fracture toughness (A) and flexural strength (B) of epoxy resin modified with 10phr of PMSZ on VPS content and molecular weight (Mw) of modifier

改質系に比べ 70%増加し、曲げ強度の低下もシリコーン骨格を含まない PMS (M_w 130,000)と 比較してあまり低下しなかった(Table 3, Entry 11)。シリコーン含量が 30mol%で分子量が 371,000 の場合(Table 3, Entry 5)、破壊靱性値 K_{IC} が未改質系に比べ 100%増加し、曲げ強度の 低下も小さかった。これらの結果を Fig. 1 に示した。

改質剤の添加量が 10phr の系では、ポリジメチルシロキサン含量が 38mol%で、分子量 295,000 の時にマクロ相分離構造をとった以外は、5phr 添加系と同様なミクロ相分離構造を示 した。また、ポリジメチルシロキサン含量が 40mol%、30mol%で分子量が 157,000、371,000 の場合(Table 3 Entry4, 6)に、破壊靱性値はそれぞれ未改質系に比べて 100%増加し、ポリジメ チルシロキサン含量が 11mol%で分子量が 664,000 の場合(Table 3 Entry13)には、未改質系に比 べ 140%増加した。しかし、曲げ強度の低下も 5phr 添加系に比べ、やや大きかった。これら の結果を Fig. 2 に図示した。 Fig. 1 および Fig. 2 に示した様な実験結果より、*N*-フェニルマ レイミド-スチレン交互共重合体とポリジメチルシロキサンとから成るマルチブロック共重 合体による改質系においては、改質硬化樹脂の破壊靱性値や曲げ強度はブロック共重合体の 分子量とポリジメチルシロキサンプロック含量に強く依存していることが結論される。

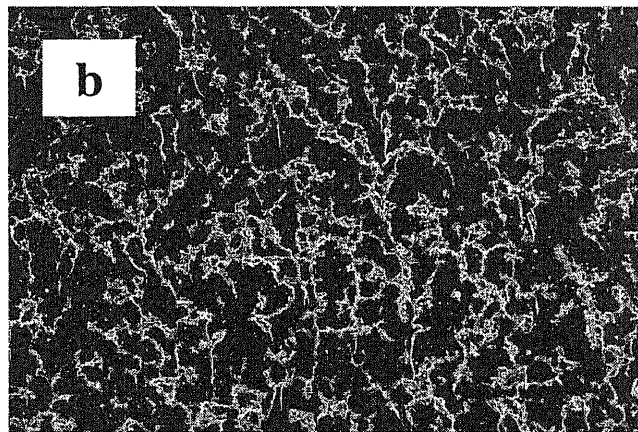
4-3-3. 改質系硬化物の SEM によるモルホロジー観察

Fig. 3 に、改質系の SEM 写真を示す。未改質系は全くの均一相であった。(a)は改質剤 PMSZ-3(M_w 157,000, VPS 含量 40mol%)の 5phr 添加系であるが、約 $1\mu\text{m}$ の粒子が分散した 海島型の相構造を示している。一方、改質剤 10phr 添加系(b)では、完全な共連続相構造を示 していて、破壊靱性値 K_{IC} が未改質系に比べ 100%増加した。(c)は PMSZ-10 (M_w 371,000, VPS 含量 30mol%) 改質 5phr 添加系の SEM 写真であり、共連続相構造を示している。 Fig. 4 (a) - (c)は PMSZ-9(M_w 664,000, VPS 含量 11mol%) 改質系の SEM 写真で、5—10phr で、どれも共 連続相構造を示している。これは、PMSZ-9 が高い分子量を持つためである。10phr 添加では、 相構造が 5phr 添加系と比較して、より微細になっている(Fig. 4)。Fig. 5 は、シリコーン骨格 部位を含まない PMS とシリコーン骨格を含む PMSZ を比較した SEM 写真である。最も高い 破壊靱性値 K_{IC} を示した PMSZ 10phr 添加系は、PMS 改質に比べて共連続相部分がより緻密



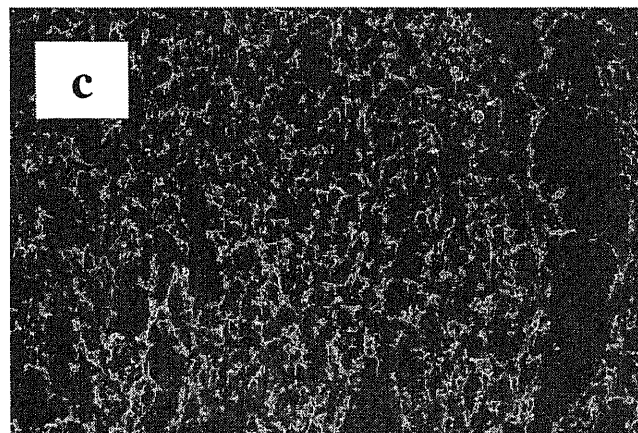
**PMSZ-3 5phr
PMS/VPS
= 60/40
 $M_w=15.7 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.01$**

20 μ m



**PMSZ-3 10phr
PMS/VPS
= 60/40
 $M_w=15.7 \times 10^4$
 $K_{IC} = 1.26$**

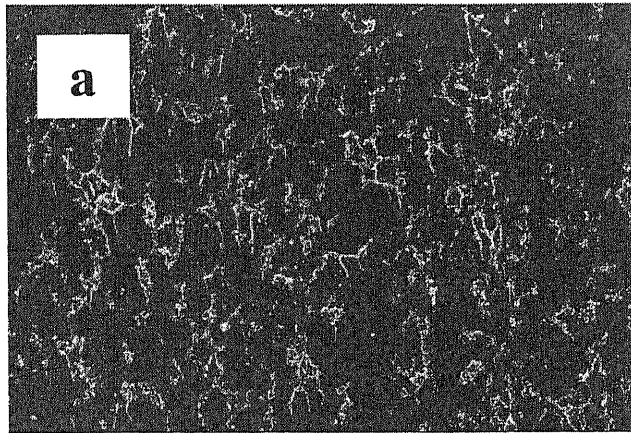
500 μ m



**PMSZ-10 5phr
PMS/VPS
= 70/30
 $M_w=37.1 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.30$**

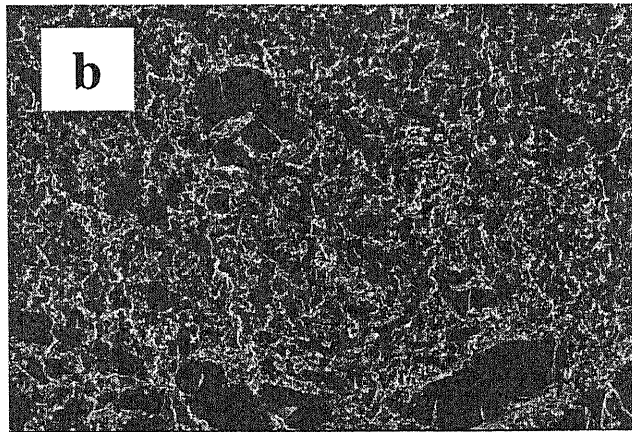
1000 μ m

Fig. 3 SEMs of fracture surfaces for epoxy resins modified with PMSZ-3 and PMSZ-10



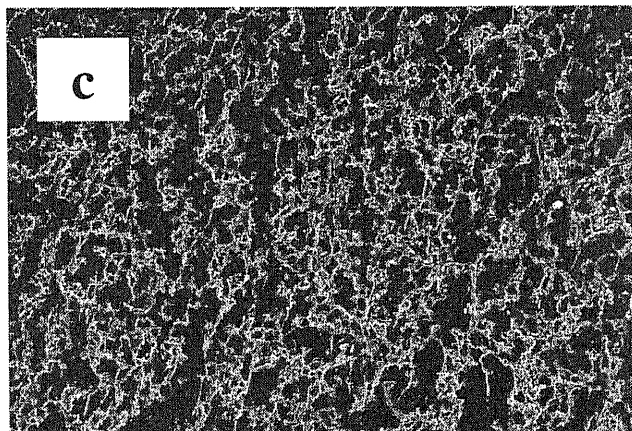
PMSZ-9 5phr
PMS/VPS
= 89/11
 $M_w=66.4 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.11$

500 μ m



PMSZ-9 7.5phr
PMS/VPS
= 89/11
 $M_w=66.4 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.18$

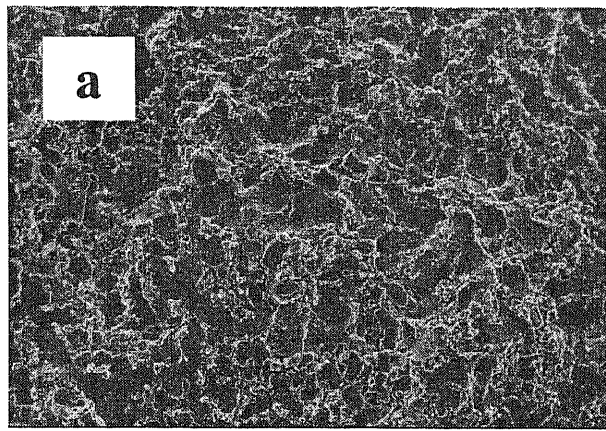
500 μ m



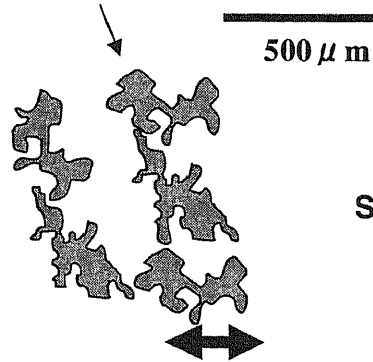
PMSZ-9 10phr
PMS/VPS
= 89/11
 $M_w= 66.4 \times 10^4$
 $K_{IC} =1.53$

500 μ m

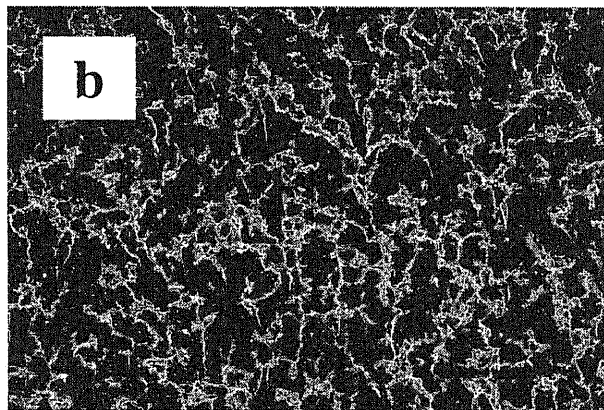
Fig. 4 SEMs of fracture surfaces for epoxy resins modified with PMSZ-9



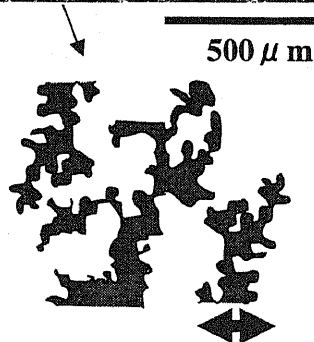
PMS-102 10phr
 $M_w=39.7 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.68$



Schematic Depiction of SEMs



PMSZ-3 10phr
PMS/VPS
= 60/40
 $M_w=15.7 \times 10^4$
 $K_{IC} = 1.26$



Schematic Depiction of SEMs

Fig. 5 SEMs of fracture surfaces for resins modified with PMS and PMSZ

化していることが確認された。今までの研究から、*N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体によるエポキシ樹脂の改質において、共連続相構造をとる場合に、破壊靱性値が特異的に高くなることが判っており、ポリジメチルシロキサン部位を含むブロック共重合体においても同様の現象が確認された。また、ブロック共重合体の分子量が低くても、ポリジメチルシロキサン部位の含量が多ければ(Fig. 3, (b))共連続構造を示し、破壊靱性値が高くなることがわかった。

4-3-4. 粘弾性の評価

Fig. 6, Fig. 7 に粘弾性のデータを示す。PMSZ-3(M_w 157,000, VPS 40mol%) および、PMSZ-9(M_w 664,000, VPS 11mol%)両者の、添加量に対する貯蔵剛性率 G' および損失係数 $\tan \delta$ は、添加量によらずほぼ同じであった。また、 α 緩和ピークもコントロールの樹脂とほぼ同じ位置であった。これは、PMSZ が高い T_g を持っているためと考えられる。PMSZ-9 の 10phr 添加系では、 -110°C 付近にシリコーン骨格の T_g に相当すると考えられる小さな $\tan \delta$ ピークが観察された。このピークは PMSZ-3 の 10phr 添加系でも観察された。

4-3-5. 破壊靱性向上のメカニズム

シリコーン骨格を含むマルチブロックコポリマーPMSZ による、エポキシマトリックス樹脂の改質においては、共連続相分離構造の時に成しえられ、色々な熱可塑性樹脂の破壊靱性向上のメカニズムとして述べられている PMSZ 層の延性破壊によって起こるものと考えられる^{3-5,7,8}。PMS による破壊の場合、やはり、共連続相分離構造によって破壊靱性の向上が達成されるが、界面の相互作用が低いために曲げの強度が低下すると思われる²²。しかし、PMS にフェノール性水酸基などの官能基を導入すると、強度の低下が少なくなる事がしめされている^{24,25}。ところで、PMSZ の場合、フレキシブルなシリコーン骨格を持つため相分離の構造が変化することが期待されるが、実際、Fig. 5 に示したように PMSZ 改質で観察された共連続相分離構造のサイズが、PMS 改質の場合と比較してより微細になっている。更に微細化は PMSZ-9 の 5phr 添加系、10phr 添加系で、より顕著に表れている(Fig. 4)。このような微細化の現象は、ポリイミド-ポリジメチルシロキサンプロック共重合体によるエポキシ樹脂の改質

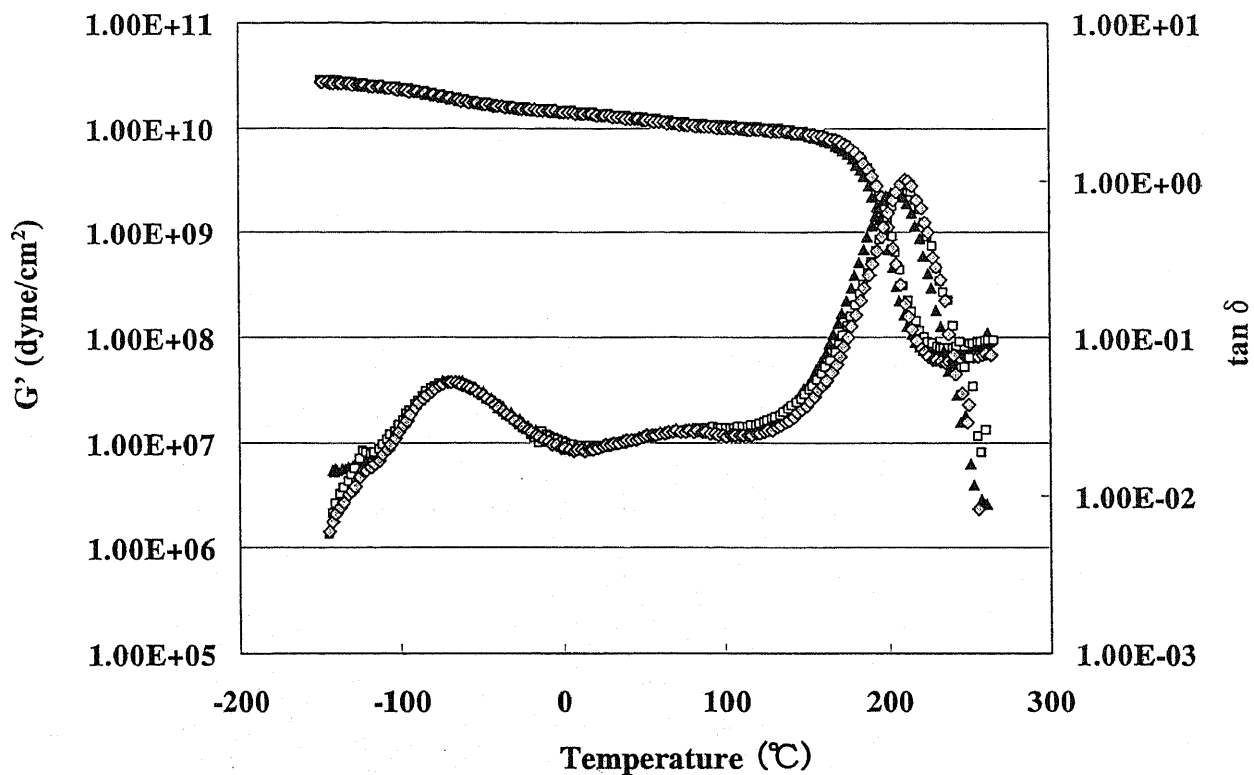


Fig. 6 Temperature dependence of storage modulus (G') and loss tangent ($\tan \delta$) of epoxy resins modified with PMSZ-3
 Control \blacktriangle , PMSZ-3 content \blacklozenge , 5phr; \square , 10phr

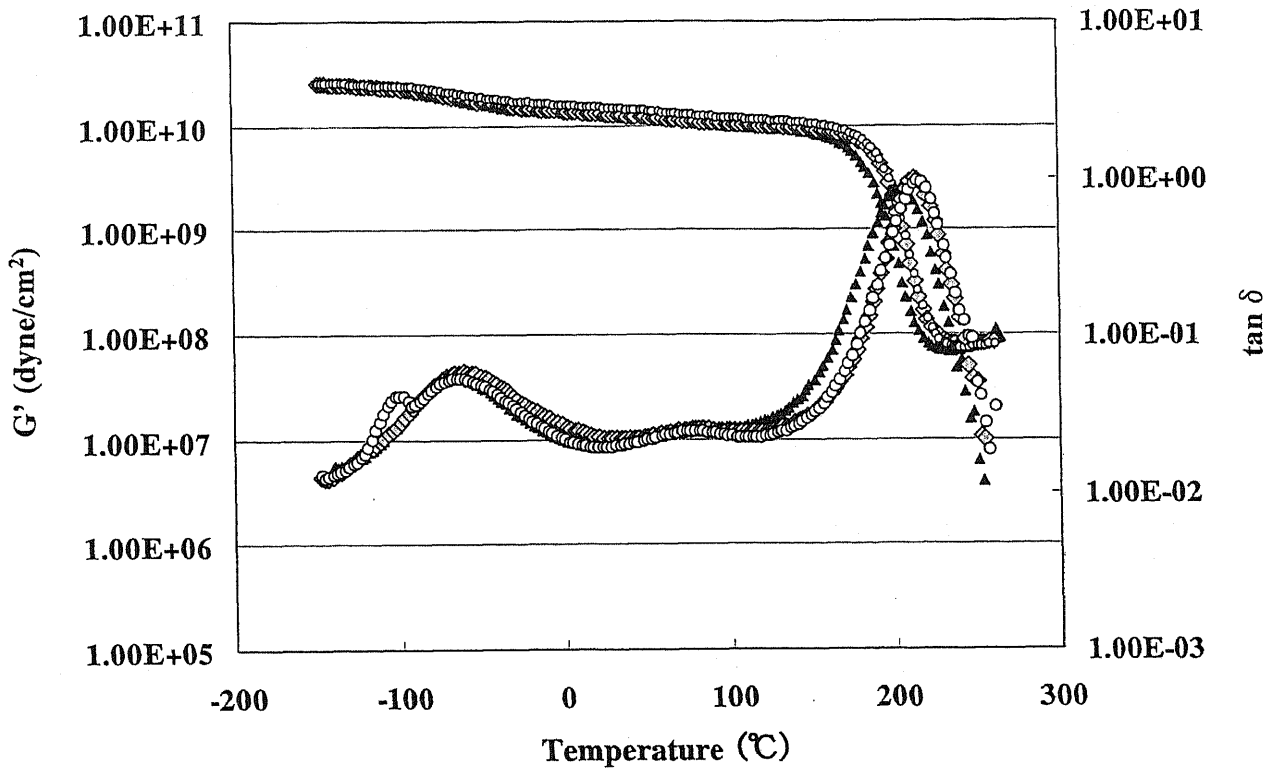


Fig. 7 Temperature dependence of storage modulus (G') and loss tangent ($\tan \delta$) of epoxy resins modified with PMSZ-9 Control ▲ , PMSZ-9 content ◊ , 5phr; ○ ,10phr

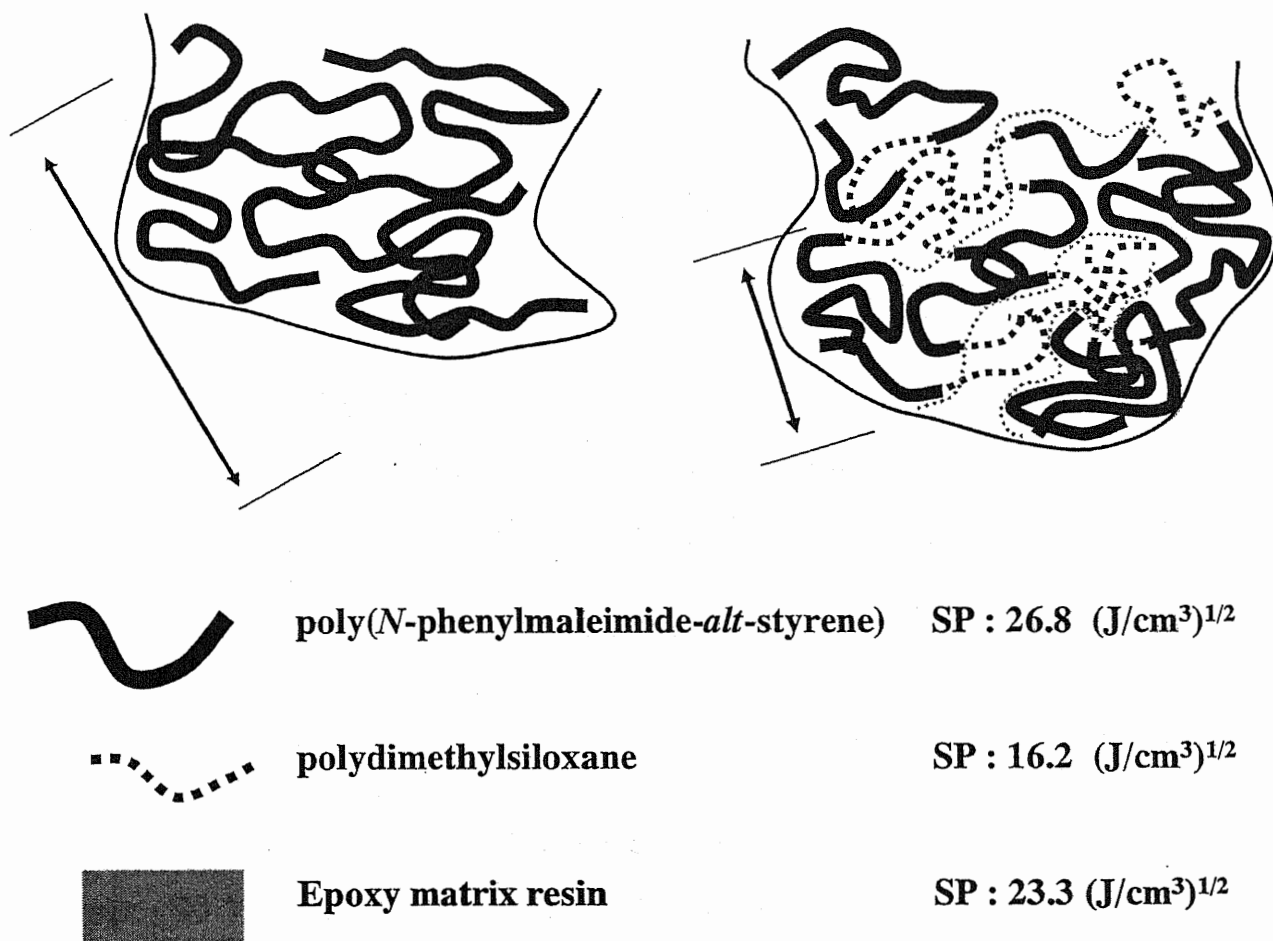


Fig. 8 Schematic depiction of morphology

の場合に観察されている^{16,17,21}。また、フェノール性水酸基を含む PMS-*p*-ヒドロキシスチレンターポリマーの研究でも相構造の微細化が観察され破壊靱性の向上が達成されている^{24,25}。

沖津の式を使用して計算した SP 値は、PMSZ 分子中の PMS 部分が $26.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、ポリジメチルシロキサン部分の SP 値は $16.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である^{27,28}。一方、本研究で使用したエポキシマトリックス樹脂の硬化剤 DDS を含む場合の SP 値は $23.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。SP 値の差から考えると、PMSZ や PMS 分子とエポキシマトリックス樹脂とは、弱い相互作用しか持っていない。PMSZ 中の PMS 部位と VPS 部位はかなり SP 値がかけ離れているために非相溶であると考えられ、PMSZ の凝集エネルギーは PMS 単独と比較して小さく、PMSZ 鎖との反応により PMS 鎖は凝集しにくい。そのため相分離構造が微細化したものと考えられる。これらの現象を模式的に Fig. 8 に示した。当初、微細化によって、破壊靱性を向上させ、曲げ強度の低下を抑制できると予測したが、実際は、PMS と同程度の改質効果であった。これは、シリコーン骨格の導入による PMSZ とエポキシ樹脂との界面相互作用の低下に起因するものと推定される。従って、PMS に界面での相互作用を強くする様な分子骨格を導入することが、破壊靱性と曲げ強度の向上を両立させるために重要な要因となるであろう。

4-4. 結論

ポリジメチルシロキサン骨格と PMS を含むマルチブロック共重合体(PMSZ)による改質では、改質硬化エポキシ樹脂の破壊靱性値は最大で 140%向上した。また、共連続相構造の場合に、特に高い破壊靱性値を示すことが判明した。さらに、ブロック共重合体の分子量が低くても、ポリジメチルシロキサン部位がある程度多ければ共連続構造を示し、破壊靱性値が高くなることが明らかとなり、破壊靱性値はブロック共重合体の分子量とポリジメチルシロキサンブロック含量に依存していることが示された。

4-5. 引用文献

1. A. J. Kinloch, "Structural Adhesives", Elsevier, London and New York (1986)
2. R. A. Pearson, A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989)

3. エポキシ樹脂技術協会編, “総説エポキシ樹脂 基礎編 I, II”, エポキシ樹脂技術協会 (2003)
4. C. K. Riew, A. J. Kinloch, “Toughened Plastics I”, *Advances in Chemistry Series 233*, The American Chemical Society (1993)
5. C. K. Riew, A. J. Kinloch, “Toughened Plastics II”, *Advances in Chemistry Series 252*, The American Chemical Society (1996)
6. M. Akay, J. G. Cracknell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 663 (1994)
7. C. B. Bucknall, A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989)
8. A. H. Gilbert, C. B. Bucknell, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **45**, 289 (1991)
9. H. S. Min, S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **42**, 221 (1999)
10. C. B. Bucknall, I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983)
11. R. S. Raghara, *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.*, **25**, 1017 (1987)
12. R. S. Raghara, *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.*, **26**, 65 (1988)
13. J. H. Hedrick, I. Yilgor, G. L. Wilkens, J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **13**, 201 (1985)
14. J. H. Hedrick, I. Yilgor, M. Jerek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkens, E. McGrath, *Polymer*, **32**, 2020 (1991)
15. 越智光一, 宇野稔, 三村研史, 加本貴則, 田上敏雄, 清原紀, *高分子論文集*, **49**, 953 (1992)
16. 岸肇, 尾崎篤, 小田切信之, 伊藤忠史, 吉川正雄, 吉村堅次, *熱硬化性樹脂*, **13**, 89 (1992)
17. 岸肇, 尾崎篤, 小田切信之, 山本暁子, 吉村堅次, *熱硬化性樹脂*, **13**, 135 (1992)
18. M. Ochi, K. Takemiya, O. Kiyohara, T. Nakanishi, *Polymer*, **39**, 725 (1998)
19. M. Ochi, K. Takemiya, *Key Eng. Mater.*, **137**, 220 (1998)
20. M. Ochi, K. Mimura, O. Kiyohara, T. Tagami, *Angew. Makromol. Chem.*, **240**, 17 (1996)
21. 岸肇, 川崎順子, 尾崎篤, 小田切信之, 伊藤忠史, *日本接着学会誌*, **34**, 471 (1998)
22. T. Iijima, N. Arai, K. Takematsu, W. Fukuda, M. Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1539 (1992)
23. T. Iijima, K. Sato, W. Fukuda, M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1859 (1993)
24. T. Iijima, N. Suzuki, W. Fukuda, M. Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 775 (1995)

25. T. Iijima, S. Miura, W. Fukuda, M. Tomoi, *J. Appli. Polym. Sci.*, **57**, 819 (1995)
26. T. Iijima, N. Suzuki, W. Fukuda, M. Tomoi, *Polym. Int.*, **38**, 343 (1995)
27. 沖津俊直, *日本接着学会誌*, **29**, 204 (1993)
28. 沖津俊直, *接着*, **6**, 342 (1996)
29. 上田明, 長井進, *科学と工業*, **60**, 57 (1986)
30. 上田明, 長井進, *日本接着学会誌*, **26**, 112 (1990)
31. 木下宏司, 荒木長男, *高分子加工*, **41**, 336 (1992)
32. 上田明, *科学と工業*, **70**, 183 (1996)

第5章. ポリオキシエチレンと*N*-フェニルマレイミドースチレン交互共重合体から成るマルチブロック共重合体による複合材料用エポキシ樹脂の強靱化

5-1. 緒言

4章では改質剤の *N*-フェニルマレイミドースチレン交互共重合体(PMS)中へのシリコーン骨格の導入によって、改質硬化エポキシ樹脂の共連続相分離構造がより微細化することが見出された。前章でも述べた様に、熱可塑性樹脂による強靱化では、熱可塑性樹脂の靱性によってマトリックス樹脂の破壊靱性値が影響されるため、相構造が共連続相分離構造から逆海島構造型相分離構造によって靱性向上が達成されると言われている。シリコーン骨格の導入によって、相分離構造がより微細化することが明らかとなり、その結果、破壊靱性値が向上する事が明らかとなった。しかしながら、破壊靱性と強度は、シリコーン骨格の無い PMS と同程度の改質結果であった。PMS では、界面の接着性を向上させることによって、強度がやや維持されると報告されている¹⁻³。そこで、さらに破壊靱性を向上させる目的で、エポキシ樹脂との相溶性に優れたポリオキシエチレン鎖の導入を行った。

ポリオキシエチレン鎖と PMS とを含むマルチブロック共重合体(PMSE)は、ポリオキシエチレン鎖を含む高分子開始剤を用いて前章と同様にラジカル重合により合成し^{4,9}、この PMSE 添加によるエポキシマトリックス樹脂の破壊靱性の向上効果を検討した。ポリオキシエチレン骨格の導入により、共連続相分離構造の界面部分がより均一に近づき、強度の低下を招くことなく破壊靱性を向上させることが期待される。本章では、モルホロジーと破壊靱性値の関係をマトリックス樹脂と改質剤の相溶性の観点より考察した。

5-2. 実験

5-2-1. 試料

マトリックス樹脂には、市販の多官能エポキシ樹脂としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM 住友化学工業(株)製 ELM-434[®] エポキシ当量 120)、ジシクロペンタジエニル型エポキシ樹脂(DCPDE 大日本インキ化学工業(株)製 HP-7200[®] エポキシ当量 265)、ナフタレン型エポキシ樹脂(NPEP 大日本インキ化学工業(株)製 HP-4032[®] エポキシ当

量 143)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DGEBA 東都化成(株)製 YD-128[®] エポキシ当量 190)を、重量比 20:40:10:30 で混合して、そのまま用いた。硬化剤は、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS 和歌山精化工業(株)製)を用いた。

改質剤の合成に際しては、*N*-フェニルマレイミド(PMI 日本触媒社(株)製)、スチレン(St 関東化学工業社(株)製:常法により処理し減圧蒸留した)、ポリ[ポリオキシエチレン 4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)](和光純薬工業社製 VPE-0401: M_n ca. 33,000, ポリオキシエチレン鎖 M_n 4,000; VPE-0201: M_n ca. 23,000, ポリオキシエチレン鎖 M_n 2,000; VPE-0601: M_n ca. 33,000, ポリオキシエチレン鎖 M_n 6,000)を用いた。これらマトリックス樹脂の組成比と硬化剤の当量を Table 1 に、化学構造を Scheme 1 に示した。

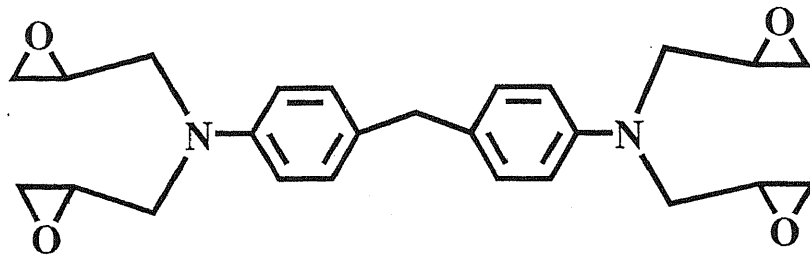
5-2-2. 測定装置

¹H-NMR スペクトルは、日本電子社製 JEOL EX-270 により測定した。ポリマーの分子量は、THF 溶媒中、GPC:東ソー社製 HLC-8020 により測定した。分子量校正の標準物質はポリスチレンを使用した。破壊靱性試験は ASTM E399 に準じて 3 点曲げ試験片を用い、クロスヘッド速度 1mm/min で行った。曲げ試験は、JIS K7171 に準じてクロスヘッド速度 2mm/min で行った。硬化物のガラス転移温度(T_g)は、動的粘弾性分析(レオメトリックス社製 RDS-II; 窒素下、昇温速度 5°C/min 周波数 1Hz)により測定した。また、硬化物の相構造は、走査型電子顕微鏡(SEM:日立製作所社製 S-3500N; 加速電圧 15kV, 厚さ 10nm, Au コーティング)により観察した。

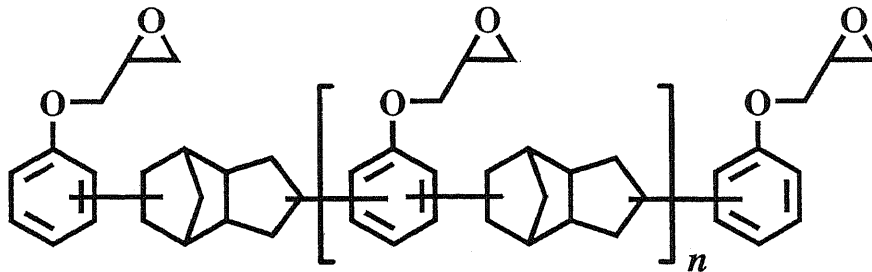
5-2-3. ポリ[ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*block*-ポリオキシエチレン](PMSE)の合成

ポリ[ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*block*-ポリオキシエチレン](PMSE)は、ポリ[ポリオキシエチレン 4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)](VPE-0401, VPE-0201, VPE-0601)を開始剤として、PMI と St をモル比 1:1 で仕込みアセトン溶媒中、窒素気流下、65°C×8h、ラジカル重合を行い合成した(Scheme 2)。典型的な合成方法を以下に述べる。

ジムロート冷却管を取り付けた三口フラスコに、PMI(17.32g, 0.10mol), St(10.42g, 0.10mol),

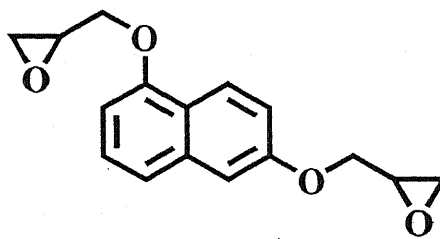


TGDDM

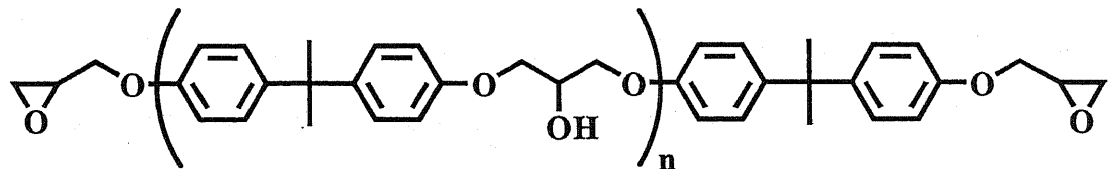


DCPDE

n=0-2

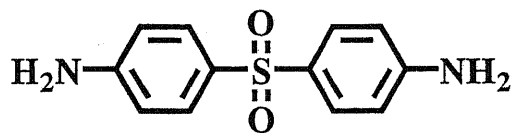


NPEP



n=0-2

DGEBA

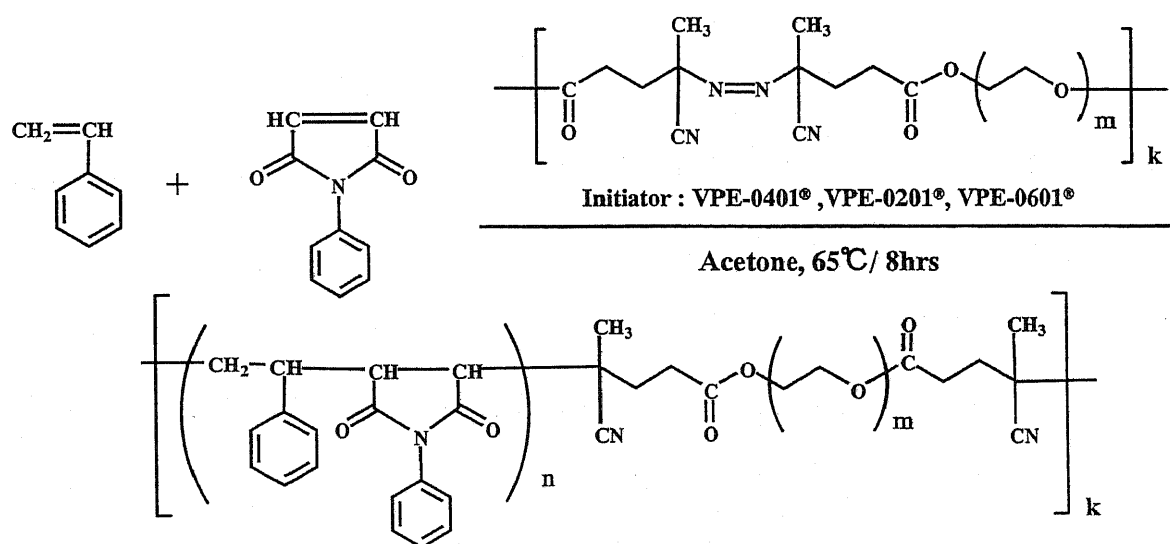


DDS : 4,4'-Diaminodiphenylsulfone

Scheme 1 Matrix resins (AI-078)

Table 1 Composition of matrix resins (AI-078)

Resin	EEW(g/eq)	Weight ratio
TGDDM(ELM-434 [®])	120	20
DCPDE(HP-7200 [®])	260	40
DGEBA(YD-128 [®])	190	10
NPEP(HP-4032 [®])	143	30
Hardner		
DDS(0.7eq)		29



Poly[poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*block*-polyoxyethylene](PMSE)

VPE-0401[®], VPE-0201[®], VPE-0601[®] : Wako Pure Chemical Industries Ltd. ,
 Polyoxyethylene unit : Mn=4,000, 2000, 6000

Scheme 2 Synthesis of modifier

アセトン 300ml を加え、更に、高分子開始剤 VPE-0401(10g, アゾ基の量 2.4mmol)を加えた。窒素ガスを導入しながら 30 分間攪拌した。引き続き窒素気流下にて 65°C/8 時間でラジカル重合を行った。温度を下げて重合を停止し、THF を加えて系を希釈し、メタノール中に投入してポリマーを回収した。得られた白色のポリマーを THF/MeOH で再沈殿し、60°C で 30 時間、真空下で乾燥し白色のポリマーを得た。

5-2-4. 硬化物の作製・硬化条件

ブロックポリマーPMSE は、エポキシ樹脂中にメチルエチルケトン(MEK *ca.* 20%)を用いて 40°C/1 時間かけて溶解した。エポキシマトリックス樹脂の組成は Table 1 に示す。溶解後、硬化剤である DDS を 0.7 当量加え、更に 60°C/1 時間かけて溶解した。完全に溶解後、溶液をトレーに移し、減圧下で 60°C/2 時間かけて MEK を取り除いた。脱溶剤後の樹脂を暖かい内に、テフロンのシートで覆われたモールドに注ぎ硬化させた。硬化条件は、一般に複合材料を作製する条件に近くするため、室温から 2°C/min で 180°C まで昇温し、180°C/2 時間-保持して、その後室温までゆっくりと冷却する方法とした。

5-3. 結果と考察

5-3-1. ポリ[ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*block*-ポリオキシエチレン](PMSE)の合成結果と性質

マルチブロックポリマーPMSE は、高い収率で得られた。Table 2 に合成したポリマーの性質を示す。PMSE 中のポリオキシエチレン (VPE)含有量は ¹H-NMR を用いて VPE 中のメチレン基水素と PMS 中の芳香族環水素から[VPE / VPE+PMS]として求めた。PMSE 中の VPE 含量は 35-40%であった。ガラス転移点(T_g)は不明瞭で観測できる場合と出来ない場合があったが、観測された系は 211°C と PMS(T_g 224°C)に近い値となった。

5-3-2. PMSE で改質したエポキシ樹脂硬化物の物性

マトリックス樹脂として、Table 1 の組成を用いた場合の PMSE 改質系マトリックス樹脂硬化物の物性を Table 3、Table 4 に示す。未改質系硬化物は褐色透明であった。PMSE 改質系硬化物は黄褐色不透明であった。PMSE-1(M_w 300,000, VPE 含量 35mol% ; ポリオキシエチレン

Table 2 Preparation and characterization of modifier : PMSE

Entry No.	Copolymer Composition		Yield (%)	Unit ratio ^a PMS/VPE (mol/mol)	Mw ^b (10 ⁴)	Mn ^b (10 ⁴)	Mw/Mn	Tg ^c (°C)
	PMI (mol)	Styrene (mol)						
PMSE-1a	0.1	0.1	85	65/35	28.7	8.4	3.4	211
PMSE-1b	0.1	0.1	85	65/35	31.0	9.9	3.1	*
VPE-0201								
PMSE-2a	0.1	0.1	80	60/40	6.9	3.3	2.1	*
PMSE-2b	0.1	0.1	83	60/40	5.8	2.9	2.0	*
VPE-0601								
PMSE-3a	0.1	0.1	80	60/40	12.8	6.0	2.2	*

a) Unit ratio determined by ¹H-NMR b) By GPC c) By DSC d) Amount of azo-group

Polyoxyethylene unit : VPE-0401 Mn 23,000 (POE; Mn 4,000)
 VPE-0201 Mn 23,000 (POE; Mn 2,000)
 VPE-0601 Mn 33,000 (POE; Mn 6,000)

Table 3 Physical properties of cured epoxy resins(AI-078) modified with PMSE-1

Entry No.	Mw of PMSE (10 ⁴)	PMS/VPE ^{a)} (mol/mol)	Content (phr)	K _{IC} (MN/m ^{3/2})	n ^{b)}	Flexural Properties		n ^{b)}	Tg ^{c)} (°C)	Remarks ^{d),e)}
						Strength (MPa)	Modulus (GPa)			
Control	-		0	0.64 ±0.04	5	154 ±9	3.75 ±0.05	4	212	transparent
1	30	65/35	5	0.80 ±0.08	4	163 ±5	3.43 ±0.24	4	214	opaque, SI
2	30	65/35	10	1.18 ±0.02	4	122 ±2	4.13 ±0.02	4	213	opaque, CC
3	30	65/35	11	1.20 ±0.02	4	120 ±7	3.84 ±0.03	4	213	opaque, CC
4	30	65/35	12	1.97 ±0.07	4	102 ±7	3.69 ±0.02	4	207	opaque, CC
5	30	65/35	15	2.01 ±0.07	4	95 ±2	3.61 ±0.03	4	203	opaque, CC

a) Unit ratio determined by ¹H-NMR; POE Mn 4,000 b) Number of specimen tested c) By Dynamic Viscoelasticity

d) By visual evaluation e) Phase-separated structure: CC, Cocontinuous; SI, Sea-and-island

Table 4 Physical properties of cured epoxy resins(AI-078) modified with PMSE-2, 3

Entry No.	Modifier No.	Mw of PMSE (10 ⁴)	PMS/VPE ^{a)} (mol/mol)	Content (phr)	K _{IC} (MN/m ^{3/2})	n ^{b)}	Flexural Properties		n ^{b)}	Tg ^{c)} (°C)	Remarks ^{d),e)}
							Strength(MPa)	Modulus(GPa)			
Control	-	-	-	0	0.64 ±0.04	5	154 ±9	3.75 ±0.05	4	212	transparent
1	PMSE-2	7	60/40	5	1.11 ±0.12	4	162 ±2	3.62 ±0.03	4	204	opaque, SI
2	PMSE-2	7	60/40	10	1.02 ±0.29	4	156 ±2	3.58 ±0.03	4	202	opaque, SI
3	PMSE-2	7	60/40	12	0.68 ±0.08	4	167 ±15	3.81 ±0.11	4	204	opaque, SI
4	PMSE-3	13	60/40	5	1.07 ±0.28	4	136 ±2	3.56 ±0.03	4	205	opaque, SI
5	PMSE-3	13	60/40	10	1.14 ±0.12	4	130 ±12	3.35 ±0.03	4	203	opaque, SI
6	PMSE-3	13	60/40	12	1.07 ±0.04	4	146 ±20	3.70 ±0.03	4	200	opaque, SI

a) Unit ratio determined by ¹H-NMR b) Number of specimen tested c) By Dynamic Viscoelasticity

d) By visual evaluation e) Phase-separated structure: SI, Sea-and-island

鎖 M_n 4,000) の添加量を 5phr から 15phr と増加させて、破壊靱性値と曲げ特性の関係を測定した。破壊靱性値 K_{IC} は 10phr, 11phr 添加で 85% 程度の増加が見られ、曲げ強度低下はほとんど見られなかった (Table 3, No.2, No.3)。12phr 添加系では、未改質系に比較して破壊靱性値が 208% 増加し、15phr 添加系では 210% 増加した (Table 3, No.4, No.5)。曲げ強度はポリジメチルシロキサン骨格を有する場合に比較して、大幅に低下することなく緩やかな減少を示した。PMSZ (M_w 371,000, VPS 含量 30mol% ; 10phr 添加) による改質や、PMS 単独 (M_w 397,000 ; 10phr 添加) による改質では、破壊靱性値が 100% から 160% の K_{IC} 増加であることと比較しても大きな値を示した (第 4 章 Table 3)。一方、曲げ弾性率は未改質系の値をほぼ維持している。

高分子開始剤である VPE のポリオキシエチレン鎖の分子量が M_n 2,000 である VPE-0201 を用いて合成した PMSE-2 (M_w 70,000, PMS/VPE=60/40)、ポリオキシエチレン鎖の分子量が M_n 6,000 の VPE-0601 を用いて合成した PMSE-3 (M_w 130,000 PMS/VPE=60/40) の場合についても添加量に対する靱性値を測定した (Table 4)。その結果、PMSE-2 の場合には 5phr 添加系で破壊靱性値は未改質系の 70% の増加であり、12phr 添加系では破壊靱性値は未改質系と同程度の値となった。しかし、曲げ弾性率と曲げ強度は保持された (Table 4, 1-3)。PMSE-3 の場合は 10phr 添加系で破壊靱性値は 78% 増加し曲げ強度の低下は少なかった (Table 4, 4-6)。

5-3-3. 改質系硬化物の SEM によるモルホロジー観察

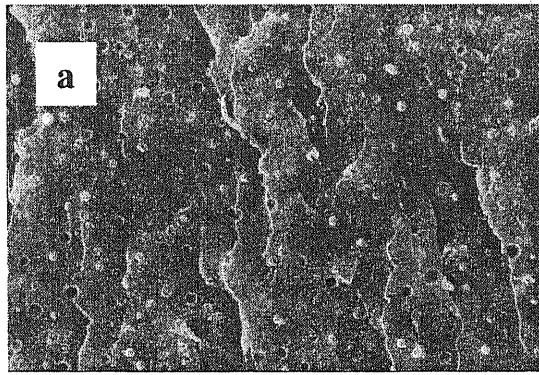
Fig. 1 にマトリックス樹脂の PMSE による改質系の SEM 写真を示す。未改質系硬化物は褐色透明であった。PMSE 改質系硬化物は黄褐色不透明であり、ミクロ相分離構造が生成していると考えられる。ポリジメチルシロキサン骨格を有するマルチブロックポリマー PMSZ 添加による改質系と異なり、マクロ相分離構造は確認されなかった。また、Table 3 の PMSE-1 (M_w 300,000, PMS/VPE = 65/35 ; ポリオキシエチレン鎖 M_n 4,000) の添加量を 5phr から 15phr と増加させた場合、そのモルホロジーは 5phr 添加系では、粒子系が $1\mu\text{m}$ 程度の海島型相分離構造が確認されたが、10phr 以上では共連続相分離構造であった。共連続相となるエポキシ樹脂リッチ相と PMSE リッチ相のサイズ間隔は添加量の増加とともに細くなり 12phr 添加系では 30—50 μm 、最も破壊靱性の高かった 15phr 添加系では 30—20 μm であっ

た(Fig. 1)。また、界面の状態はやや不明瞭となりマトリックス樹脂層との相互作用が増していると考えられる。

高分子開始剤である VPE のポリオキシエチレン鎖の分子量が M_n 2,000 である VPE-0201 を用いて合成した PMSE-2 (M_w 70,000, PMS/VPE=60/40)、ポリオキシエチレン鎖の分子量が M_n 6,000 の VPE-0601 を用いて合成した PMSE-3 (M_w 130,000, PMS/VPE=60/40) の場合は、添加量にかかわらず海島型の相分離構造を示した。PMSE-2 の場合には 5phr, 10phr 添加系で破壊靱性値は未改質系の 70% 増加し曲げ弾性率と曲げ強度は保持された。PMSE-2 の 10phr 添加系の SEM 写真を Fig. 2 に示す。海島型の相構造はポリオキシエチレン鎖を含まない PMS-101 (M_w 130,000) と同様に $1\mu\text{m}$ 程度であるが粒子境界面が不明瞭であることが確認できる(Fig. 2, b c)。PMSE-3 の場合にも 10phr 添加系で破壊靱性値は 78% 増加し曲げ強度の低下は少なく、粒子サイズが $1\mu\text{m}$ 程度の海島型相分離構造が PMSE-2 の場合と同様に確認される。しかも、粒子界面は PMSE-2 の場合より更に不明瞭となっていた(Fig. 3)。このように PMSE 添加系の相分離構造で特徴的なのは、界面の状態が PMSZ や PMS に比べて、マトリックス樹脂との界面が、やや不明瞭な状態が認められることである。これは、界面での相互作用が増大しているためと考えられる。Fig. 4 には、同一拡大倍率で PMS 添加系、PMSZ 添加系と PMSE 添加系を比較した SEM 写真を示す。共連続相分離構造を示す場合においても、PMS 系(Fig. 4, a)や PMSZ 系(Fig. 4, b)と比較して界面がやや不明瞭となっていて、PMSE 系ではマトリックス樹脂リッチ相と改質剤リッチ相間の相互作用が増大していることを示唆している。

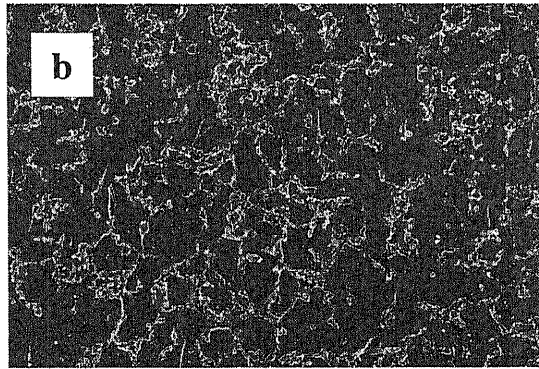
5-3-4. 粘弾性の評価

Fig. 5 に PMSE-1 改質硬化物の粘弾性のデータを示す。PMSE-1 (M_w 300,000, VPE 35mol%) の貯蔵剛性率 G' および損失係数 $\tan \delta$ は、 α 緩和ピークの位置が未改質系と比較して 5°C ほど低温側にシフトしていた。これは、PMSE 中のポリオキシエチレン鎖がマトリックス樹脂とやや相溶していることを示している。ポリオキシエチレン鎖の T_g は -60°C 付近、 T_m が 60°C 付近にあることが報告されている¹²⁻¹⁴。しかし、PMSE の損失係数 ($\tan \delta$) 値に明確なピークが現れなかった。この点も、PMSE がエポキシマトリックスとやや相溶していることに対応す



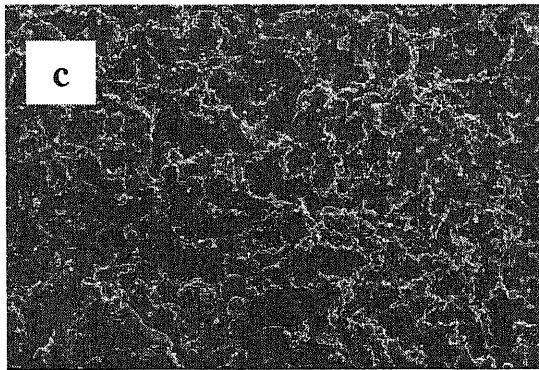
10 μ m

PMSE-1 5phr
PMS/VPE
=65/35
 $M_w=30.0 \times 10^4$
 $K_{IC} = 0.80$
F.S. = 163



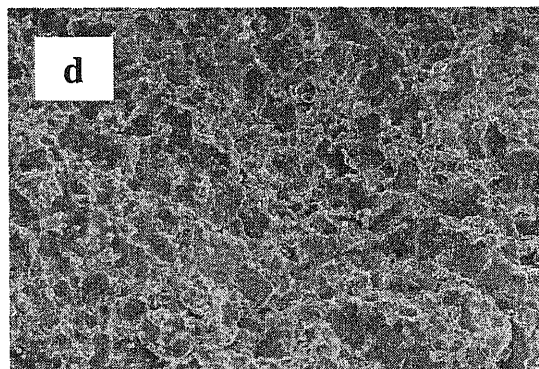
500 μ m

PMSE-1 10phr
PMS/VPE
=65/35
 $M_w=30.0 \times 10^4$
 $K_{IC} = 1.18$
F.S. = 122



500 μ m

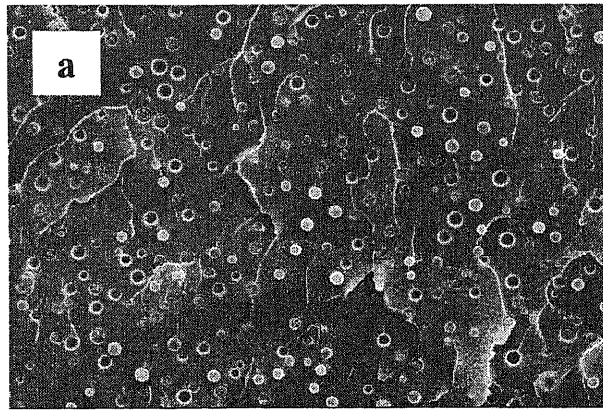
PMSE-1 12phr
PMS/VPE
=65/35
 $M_w=30.0 \times 10^4$
 $K_{IC} = 1.97$
F.S. = 102



500 μ m

PMSE-1 15phr
PMS/VPE
=65/35
 $M_w=30.0 \times 10^4$
 $K_{IC} = 2.01$
F.S. = 95

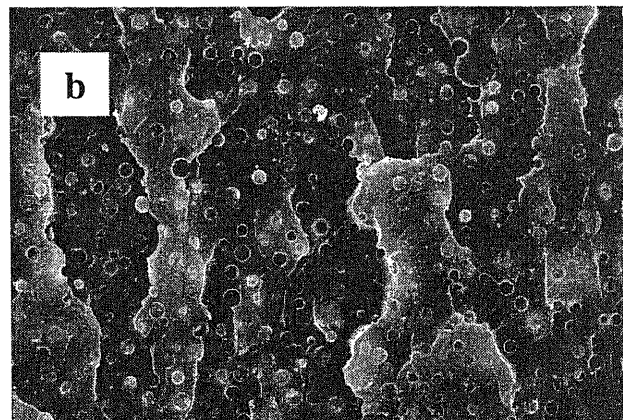
Fig. 1 SEMs of fracture surfaces for resins modified with PMSE-1



PMS-101 5phr
M_w=13.0 × 10⁴
K_{IC}=1.10

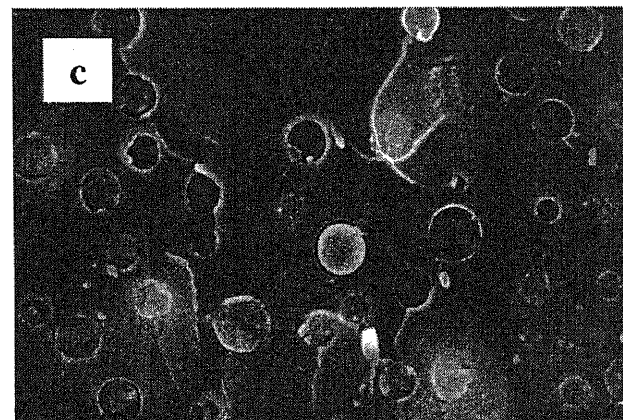
Without VPE

10 μ m



PMSE-2 10phr
PMS/VPE
=60/40
M_w=7.0 × 10⁴
K_{IC} = 1.02

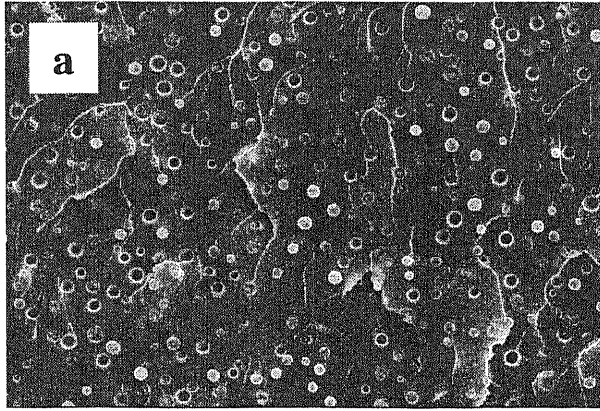
10 μ m



PMSE-2 10phr
PMS/VPE
=60/40
M_w=7.0 × 10⁴
K_{IC} = 1.02

2 μ m

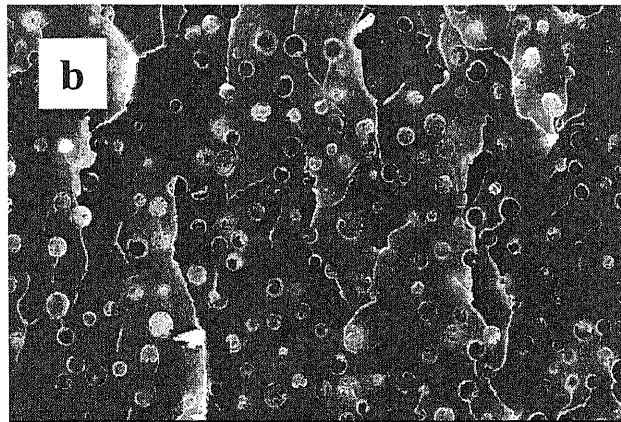
Fig. 2 SEMs of fracture surfaces for resins modified with PMSE-2



10 μ m

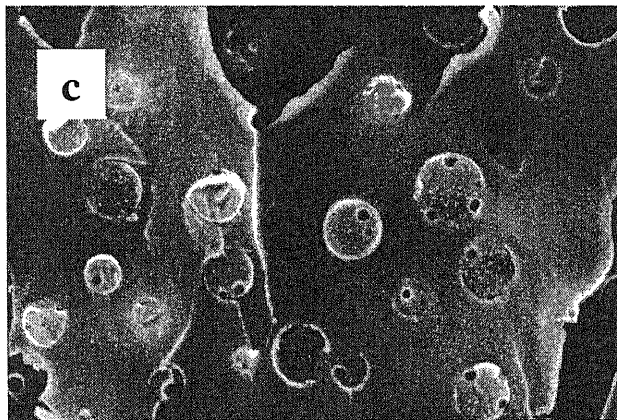
PMS-101 5phr
Mw=13.0 $\times 10^4$
K_{IC}=1.10

Without VPE



10 μ m

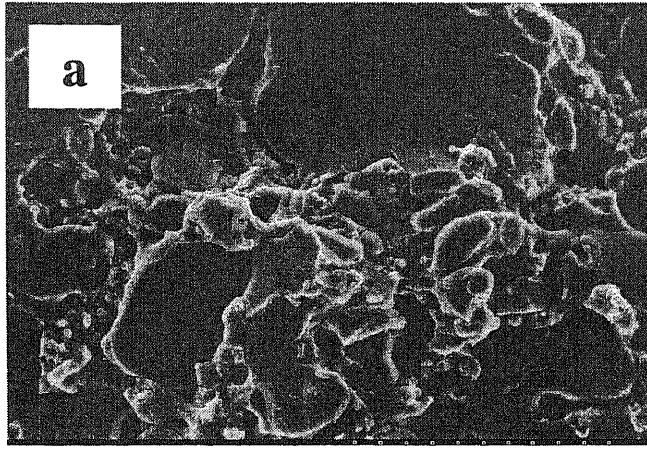
PMSE-3 10phr
PMS/VPE
=60/40
Mw=13.0 $\times 10^4$
K_{IC} = 1.14



2 μ m

PMSE-3 10phr
PMS/VPE
=60/40
Mw=13.0 $\times 10^4$
K_{IC} = 1.14

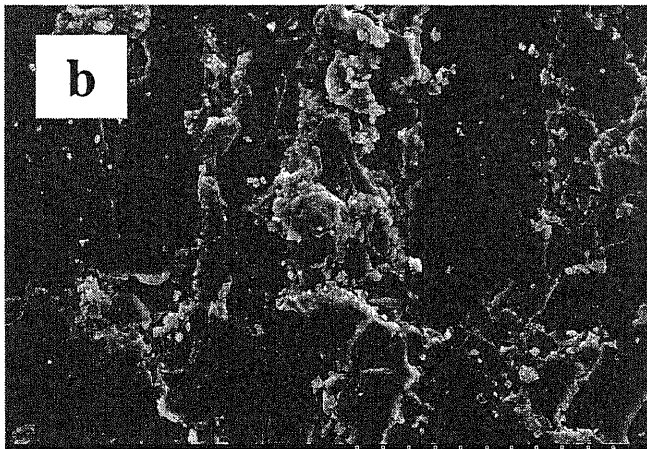
Fig. 3 SEMs of fracture surfaces for resins modified with PMSE-3



a

PMS-102 10phr
 $M_w=39.7 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.68$

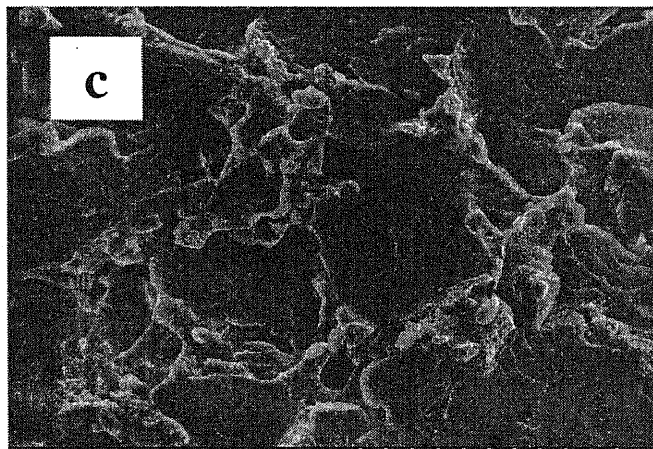
100 μ m



b

PMSZ-10 5phr
PMS/VPS
=70/30
 $M_w=37.1 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.30$

100 μ m



c

PMSE-1 12phr
PMS/VPE
=65/35
 $M_w = 30.0 \times 10^4$
 $K_{IC} = 1.97$

100 μ m

Fig. 4 SEMs of fracture surfaces for modified resins

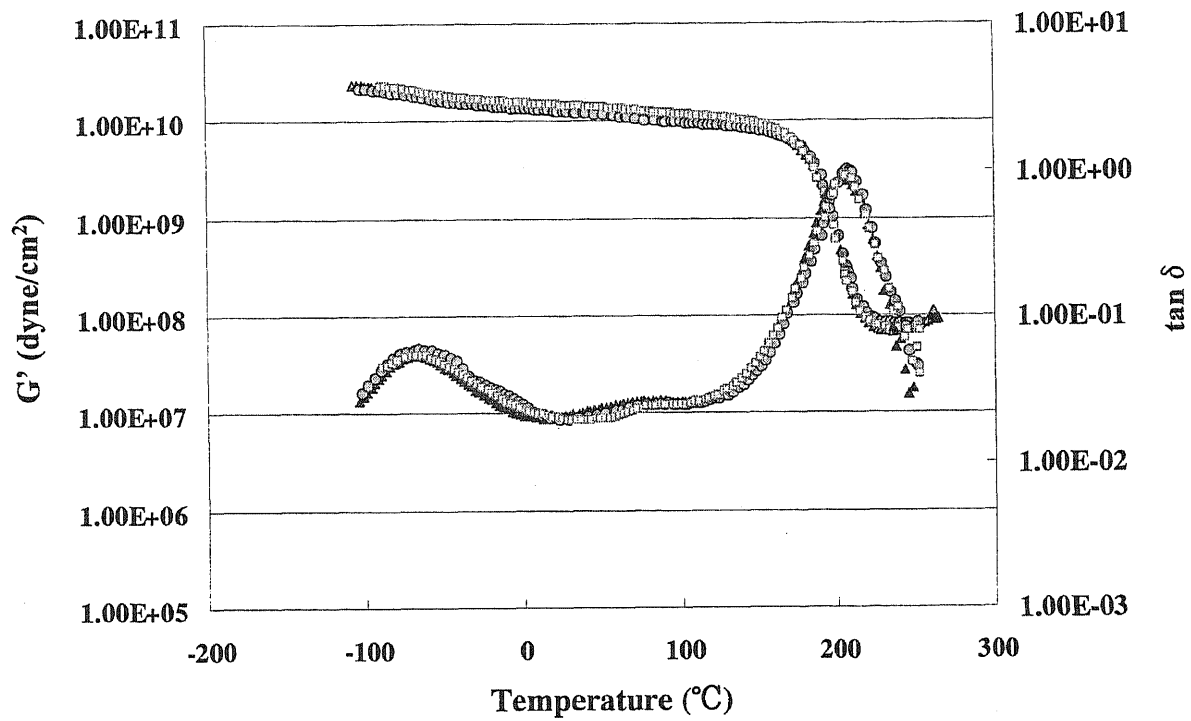


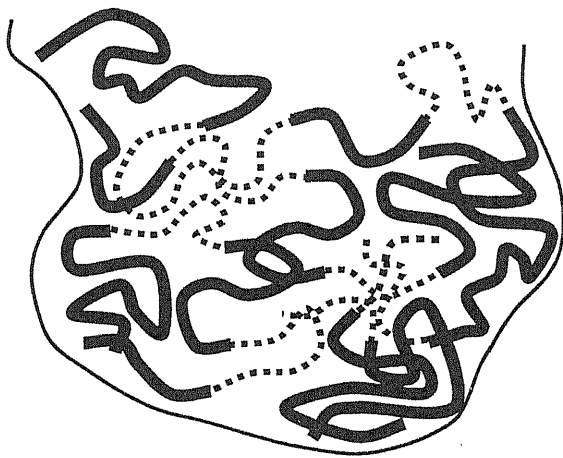
Fig. 5 Temperature dependence of storage modulus (G') and loss tangent ($\tan \delta$) of epoxy resins modified with PMSE : (Control \blacktriangle , PMS-2 \bullet , PMSE 12phr, \blacksquare)

ると考えられる。

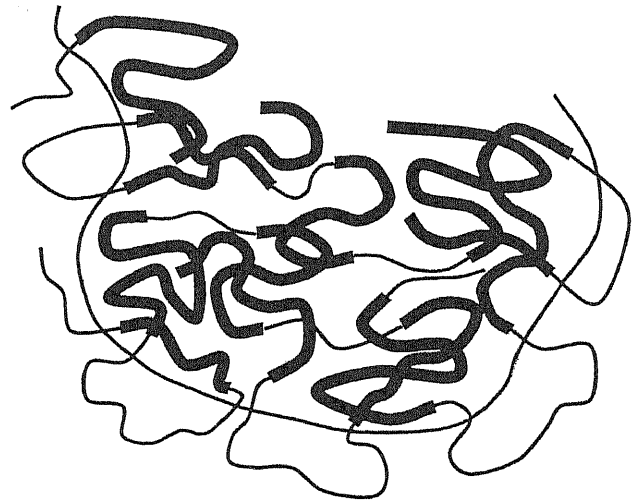
5-3-5. 破壊靱性向上のメカニズムについて

ポリオキシエチレン骨格を含むマルチブロックコポリマーPMSE によるエポキシマトリックス樹脂の改質においては、PMSZ と同様に共連続相分離構造の時に破壊靱性の向上が成しえられ、一般に熱可塑性樹脂の破壊靱性向上のメカニズムとして述べられている様に PMSE 層の延性破壊によって起こるものと考えられる。PMSZ や PMS による破壊の場合、やはり、共連続相分離構造によって破壊靱性の向上が達成されるが界面の相互作用が低いために曲げの強度が低下したと考えられる。

沖津の式を使用して計算した SP 値は、PMSE 分子中の PMS 部分が $26.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、ポリオキシエチレン部分の SP 値は $20.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である^{10,11}。一方、本研究で使用したエポキシマトリックス樹脂(Table 1)の硬化剤 DDS を含む場合の SP 値は $23.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。SP 値の差から考えると、PMS 分子鎖とエポキシマトリックス樹脂とは、弱い相互作用しかできないが、ポリオキシエチレン鎖とエポキシマトリックス樹脂の SP 値の差は小さく、マトリックス樹脂との相互作用は強く、両者はよく相溶すると考えられる。ポリオキシエチレンのエポキシ樹脂との相溶性に関しては、いくつかの報告がなされている。Mijovic 等はエポキシとポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロック共重合体が、ナノサイズの相分離構造をとると報告している¹⁵。また、Chen 等は、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロック/ポリオキシエチレン ABA 型共重合体がナノサイズの相構造を取り、その界面にエポキシ相に溶けたポリオキシエチレン相が存在することを報告している^{16,17}。これらの報告から考えると、PMSE はエポキシマトリックス相と一部が相溶しているものと考えられる。しかしながら、PMSE は、ナノサイズの微細な相分離構造は示さなかった。PMSE が高分子量であることとマルチブロック共重合体であるため、すべてのポリオキシエチレン鎖が界面には存在せず、そのため相溶性に与える効果が低減したと考えられる。この点を模式的に Fig. 6 に示した。この事は、PMS 骨格とポリオキシエチレン鎖を含むポリマーにおいても、AB 型ブロック共重合体やグラフト型共重合体ならば界面での相溶性をさらに増加させ、強度を低減さ



PMSZ(Multi-block)



PMSE(Multi-block)



poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)

SP : 26.8 (J/cm³)^{1/2}



polyoxyethylene

SP : 20.5 (J/cm³)^{1/2}



polydimethylsiloxane

SP : 16.2 (J/cm³)^{1/2}



Epoxy matrix resin

SP : 23.3 (J/cm³)^{1/2}

Fig. 6 Schematic depiction of morphology

せることなく破壊靱性を向上できる可能性を示している。

PMSE-2 や PMSE-3 はポリオキシエチレン鎖の割合が PMSE-1(Fig. 1)の場合とほぼ同程度であるにもかかわらず、改質剤添加量が 12phr でも海島型の相分離構造を示した。これは、PMSE-2 や PMSE-3 では、分子量が低いためであると考えられる。これらの結果から、PMSE のポリオキシエチレン鎖の存在だけでなく全体の分子量も界面の相溶性に影響を与えると考えられるが、Fig. 2、Fig. 3、Fig. 4 に示したように、どの場合にも PMSE 添加系の相分離構造で特徴的なのは、PMSZ や PMS に比べてマトリックス樹脂と改質剤の界面が、やや不明瞭な状態として観察されることであり、PMSE 改質系の界面での相互作用は増大していると結論される。

5-4. 結論

ポリオキシエチレン骨格を含む靱性化剤(PMSE)による改質では、破壊靱性値は最大で 210%向上した。また、共連続相構造の場合に特に高い破壊靱性値を示すことが判明した。さらに、ポリオキシエチレンユニットの導入はエポキシマトリックスへの改質剤の相溶性を向上させ、添加量増加による曲げ強度の低下を抑制しての靱性向上に有効であることが認められた。

5-5. 引用文献

1. Takao Iijima, Norio Suzuki, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 775 (1995)
2. Takao Iijima, Storū Miura, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 819 (1995)
3. Takao Iijima, Norio Suzuki, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Polym. Int.*, **38**, 343 (1995)
4. J. J. Laverty, Z.G. Gardlund, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2001 (1977)
5. A. Ueda, S. Nagai, *J. Polym. Sci. : Part A Polym. Chem.*, **24**, 405 (1986)
6. A. Ueda, S. Nagai, *J. Polym. Sci. : Part A Polym. Chem.*, **25**, 3495 (1987)
7. S. Nagai, H. Terada, A. Ueda, *Chem. Expr.*, **8**, 157 (1993)
8. 上田明, 長井進, *日本接着学会誌*, **26**, 112 (1990)

9. 木下宏司, 荒木長男, *高分子加工*, **41**, 336 (1992)
10. 冲津俊直, *日本接着学会誌*, **29**, 204 (1993)
11. 冲津俊直, *接着*, **6**, 342 (1996)
12. Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, *Macromolecules*, **35**, 3133 (2002)
13. M. Yin, S. Zheng, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 929 (2005)
14. H. Lu, S. Zheng, *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.*, **43**, 395 (2005)
15. J. Mijovic, M. Shen, J. Wing Sy, *Macromolecules*, **33**, 5235 (2000)
16. R. B. Grubbs, J. M. Dean, M. E. Broz, F. S. Bates, *Macromolecules*, **33**, 9522 (2000)
17. P. Sun, Q. Dang, B. Li, T. Chen, Y. Wang, H. Lin, Q. Jin, D. Ding, *Macromolecules*, **38**, 5654 (2005)

第6章. ポリオキシエチレンと*N*-フェニルマレイミドースチレン交互共重合体からなるマルチブロック共重合体の *in situ* 生成による酸無水物硬化エポキシ樹脂の強靱化

6-1. 緒言

前章ではポリオキシエチレン骨格の導入によって、相分離構造におけるエポキシマトリックス樹脂相と靱性化剤相との界面の相互作用が増加することが見出された。熱可塑性樹脂による強靱化は、熱可塑性樹脂の靱性によって達成されるため、相構造が共連続相分離構造から逆海島構造型相分離構造によって達成されるといわれている^{1,2}。その場合、相界面の相互作用つまり接着性は強靱化の重要なポイントとなる。

スチレン-*N*-フェニルマレイミド交互コポリマー(PMS)はエポキシ樹脂の有効な改質剤であることが知られている。しかし、PMSによる改質では靱性向上に伴い曲げ強度が低下する欠点がある³。さらにPMSを溶解させたエポキシ樹脂系は粘度が高く、成形時の作業性に難がある。そこで本章では改質剤ポリマーの重合をエポキシ樹脂中で硬化反応と同時に行う *in situ* 生成法を用い、PMS主鎖骨格にポリオキシエチレンユニットを導入したマルチブロックコポリマー(PMSE)(Scheme 1)、及び、この系に架橋剤としてジビニルベンゼン(DVB)を添加した3次元架橋構造を持つブロックコポリマー(PMSED)をエポキシ樹脂中にて生成させ、酸無水物硬化エポキシ樹脂の機械的特性や熱的特性の低下を抑制しての靱性向上の達成を試みた。ポリオキシエチレン(VPE)鎖は、前章と同様に高分子開始剤を用いて *in situ* ラジカル重合により導入した。なお、*in situ* 生成法を用いたPMSを改質剤とした酸無水物硬化エポキシ樹脂の強靱化がSungにより既に報告され、改質硬化物の機械的強度の低下なしでの靱性向上が示されている⁴。

また、*in situ* でのエポキシ樹脂の改質については幾つかが報告されている^{5,6}。

6-2. 実験

6-2-1. 試薬

エポキシ樹脂としてビスフェノール A ジグリシジルエーテル(ジャパンエポキシレジン(株)製, エピコート 828[®]; エポキシ当量 190)(DGEBA)、硬化剤としてメチルヘキサヒドロフタ

ル酸無水物(大日本インキ化学工業(株)製, エピクロン B-650[®])(MHHPA)、硬化促進剤として *N,N*-ジメチルベンジルアミン(BDMA)を用いた。改質剤モノマーとしては、*N*-フェニルマレイミド(PMI 日本触媒社(株)製)、スチレン(St 関東化学工業社(株)製 : 定法により処理し減圧蒸留した)、架橋剤としてはジビニルベンゼン(DVB)を用い、高分子開始剤としてポリオキシエチレンユニット含有の VPE-0601(和光純薬(株)製 : 開始剤分子量, M_n 2.5~6.0 $\times 10^4$; POE 分子量, M_n 6,000)を用いた(Scheme 2)。なお、スチレン以外は市販品をそのまま用いた。

6-2-2. 測定

硬化物の機械的特性は(株)島津製作所製オートグラフ AGS-500B 型を用いて測定した。破壊靱性試験は ASTM E399 に準じて三点曲げ試験片を用い、クロスヘッド速度 1mm/min で行った。曲げ試験は JIS K7171 に準じてクロスヘッド速度 2mm/min で行った。樹脂のガラス転移温度(T_g)の測定は(株)島津製作所製示差走査熱量計 DSC-60 型を用い、窒素雰囲気下 10 $^{\circ}$ C/min で行った。動的粘弾性分析は SII ナノテクノロジー(株)製 DMS-6100 型を用い窒素雰囲気下 5 $^{\circ}$ C/min、周波数 1Hz で行った。硬化物破断面のモルホロジーは走査型電子顕微鏡(SEM : 日立ハイテクノロジー(株)製 S-2600N, 加速電圧 10kV, 厚さ 10nm, Au-Pt コーティング)を用いて観察した。

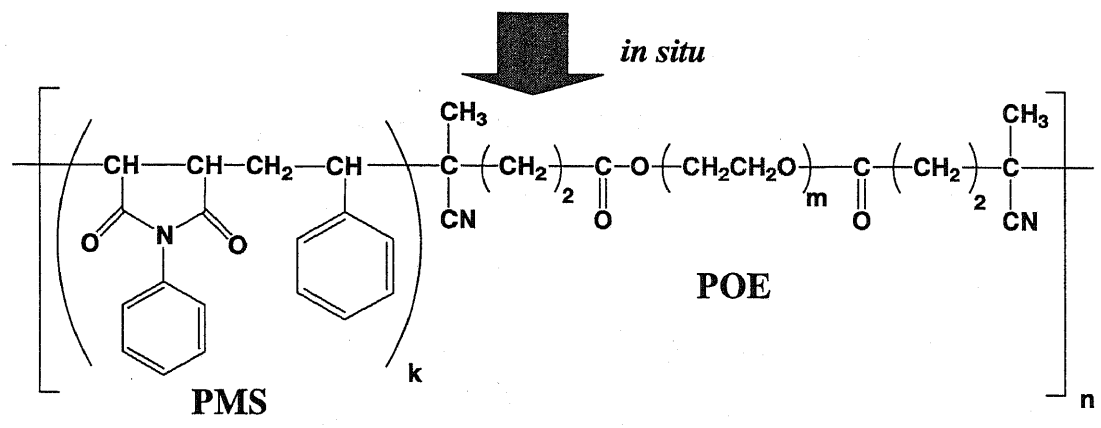
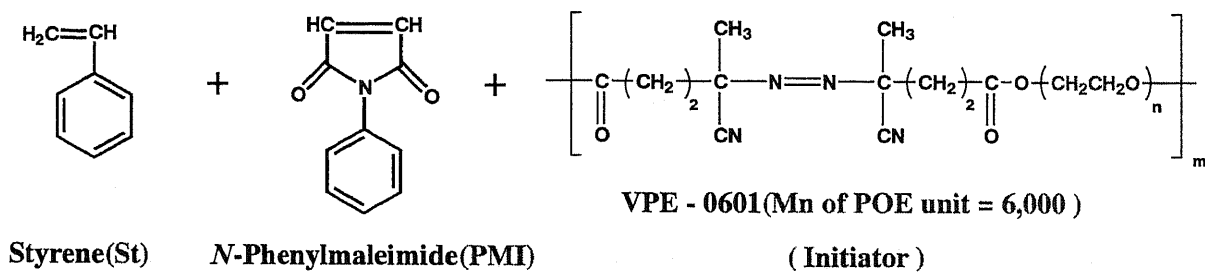
6-2-3. エポキシ樹脂硬化物の作製

エポキシ樹脂 DGEBA と硬化剤 MHHPA、改質剤モノマーの St、PMI(及び DVB)、高分子開始剤(VPE)を 50 $^{\circ}$ C で溶解し、硬化促進剤 BDMA を 1phr 添加後、50 $^{\circ}$ C に予備加熱したガラス注型板に流延して注型した。硬化剤の添加量は、エポキシ樹脂に対して化学量論量を用いた。硬化条件は未改質系で 85 $^{\circ}$ C/5h+150 $^{\circ}$ C/15h、改質系で 85 $^{\circ}$ C/5h+100 $^{\circ}$ C/6h+150 $^{\circ}$ C/15h である。ここで、100 $^{\circ}$ C/6h は、*in situ* でポリマーを生成(Scheme 3)させる温度条件として付け加えられている。

6-3. 結果および考察

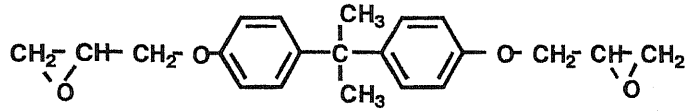
6-3-1. エポキシ樹脂硬化物の物性

Table 1, 及び Fig. 1 に *in situ* 法で生成した PMSE による改質結果を示した。未改質樹脂硬



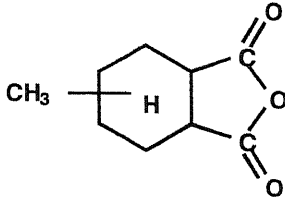
Poly [poly(N-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*block*-polyoxyethylene] (PMSE)

Scheme 1 Modifiers prepared in the resin (*in situ*)



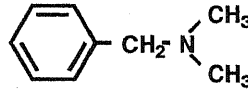
DGEBA

Curing agent



MHHPA

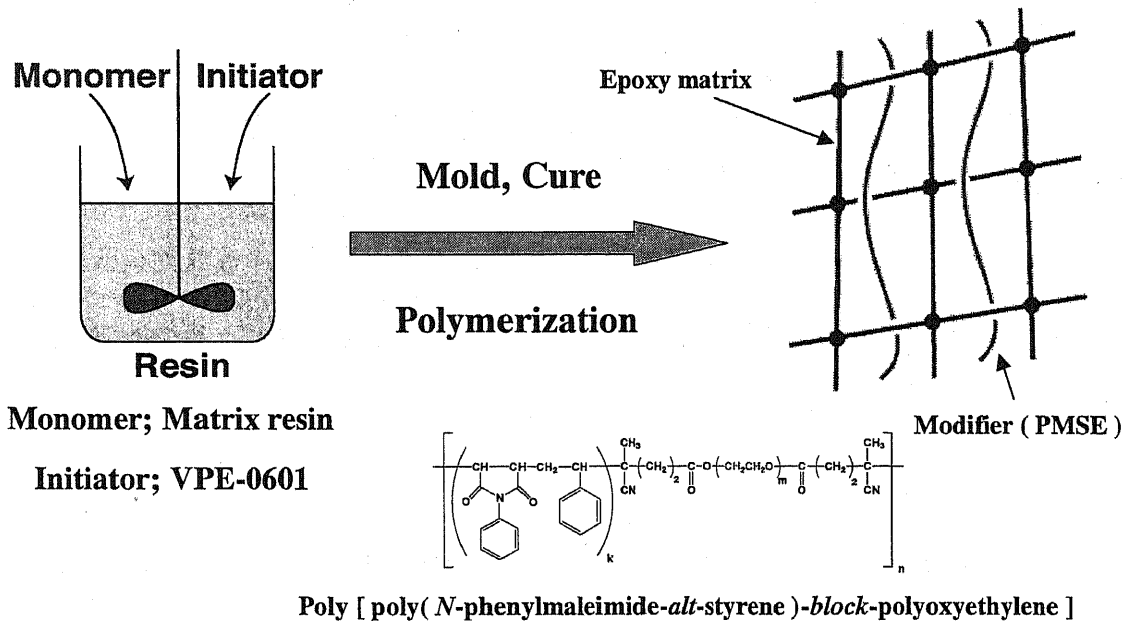
Curing accelerator



N,N - Dimethylbenzylamine

BDMA

Scheme 2 Matrix resins



Scheme 3 *In situ* polymerization

化物は透明であったが、改質硬化物は半透明となった。対照実験としてポリオキシエチレンユニットを含まない PMS、ポリオキシエチレン(M_n 6,000)単独、およびポリオキシエチレンと PMS の混合による改質を行なったが、いずれの場合も有効な改質結果は得られなかった (Table 1 下段)。特に、ポリオキシエチレンユニットを含まない PMS の *in situ* 生成法による改質 (Table 1; No.S-14) では曲げ強度が低下した。この結果は前もって合成した PMS ポリマーを添加しての改質結果³と一致しているが、Sung 等の *in situ* 生成法による改質結果⁴とは一致しなかった。この違いは *in situ* 生成法で生成した PMS の分子量の違いなどによると推定される。

In situ 法による改質の場合、改質剤 PMSE の添加量は 2 種のモノマー (St と PMI) と高分子開始剤 VPE の総和として樹脂全体に対する重量%で示した。硬化物の破壊靱性値 (K_{IC}) は PMSE の添加量 (St+PMI+VPE) の増加に伴い緩やかに増加した。添加量 17.8wt% で K_{IC} は最大となり、未改質系と比較して 180% 増加した。PMSE 25.4wt% の添加では強度が大きく低下したが、18wt% 程度までの添加では K_{IC} の増加に伴う曲げ強度の低下が抑制され、改質系の弾性率、ガラス転移温度 (T_g) は未改質系の場合と同程度であった。

Table 2 及び Fig. 2 に PMSE の添加量が 14wt% の場合における、改質剤全体に占めるポリオキシエチレンユニットの割合 (VPE / PMSE 含量, wt%) を変化させた系の改質結果を示した。ここでは、ポリオキシエチレン 8.6wt% 含有の PMSE でも曲げ強度低下の抑制が確認された (Table 2, No.V-9)。このことは、PMS へのポリオキシエチレンユニットの導入が曲げ強度の抑制に有効であり、PMSE 中のポリオキシエチレン含量の増加は若干の強度の低下を伴うが、 K_{IC} の増加に寄与している。この結果から、PMSE が曲げ強度の低下抑制だけではなく、靱性向上そのものにも有効であることが結論された。

Table 3、Fig. 3 に DVB により架橋した PMSED による改質結果を示した。PMSED 14wt% 添加系では DBV 0.5mol% 添加の場合に曲げ強度の低下を抑制しての K_{IC} の増大 (180%) があつたが、その後 DVB 添加量の増加に伴い K_{IC} は低下し、DVB 1mol% 添加以上では曲げ強度が低下した。

Table 1. Physical properties of PMSE - modified epoxy resins^{a)}

No.	PMSE ^{b)} (St + PMI)		VPE ^{c)} Conc. (wt%)	K _{IC} (MN / m ^{3/2})	n ^{d)}	Flexural Properties		T _g ^{e)} (°C)	Remark	
	Conc. (wt%)	Conc. (wt%)				Strength (kgf / mm ²)	Modulus (kgf / mm ²)			
control ^{f)}	0	0	0	0.59 ± 0.03	5	14.7 ± 0.2	311 ± 20	5	133	Transparent
SE-7	7.1	4.9	2.2	1.09 ± 0.09	6	13.8 ± 0.2	300 ± 7	7	126	Translucent
SE-10	9.8	6.8	3.1	1.35 ± 0.09	5	13.2 ± 0.2	294 ± 4	5	126	Translucent
SE-14	13.9	9.6	4.3	1.52 ± 0.05	6	12.4 ± 0.2	283 ± 9	7	127	Translucent
SE-18	17.8	12.3	5.5	1.64 ± 0.12	5	11.8 ± 0.3	294 ± 4	7	127	Translucent
SE-25	25.4	17.5	7.9	1.43 ± 0.15	7	7.4 ± 0.6	260 ± 7	6	127	Translucent
S-14 ^{g)}	0	13.9	0	0.91 ± 0.09	14	10.9 ± 3.5	337 ± 6	13	117	Transparent
POE ^{h)}	0	0	4.5	0.71 ± 0.02	5	13.3 ± 0.2	283 ± 9	5	125	Transparent
PMS / POE ^{g)h)}	0	9.7	4.3	0.87 ± 0.02	6	14.3 ± 0.2	307 ± 15	5	112	Translucent

^{a)} Curing conditions : 85 °C / 5h + 100°C / 6h + 150 °C / 15h. ^{b)} St + PMI + VPE. ^{c)} VPE-0601 (Amount of azo group : 1mol% for St + PMI). ^{d)} Number of specimens tested. ^{e)} By DSC. ^{f)} Curing conditions : 85 °C / 5h + 150 °C / 15h. ^{g)} Initiator, BPO (1mol % for St + PMI). ^{h)} M_n of POE = 6,000.

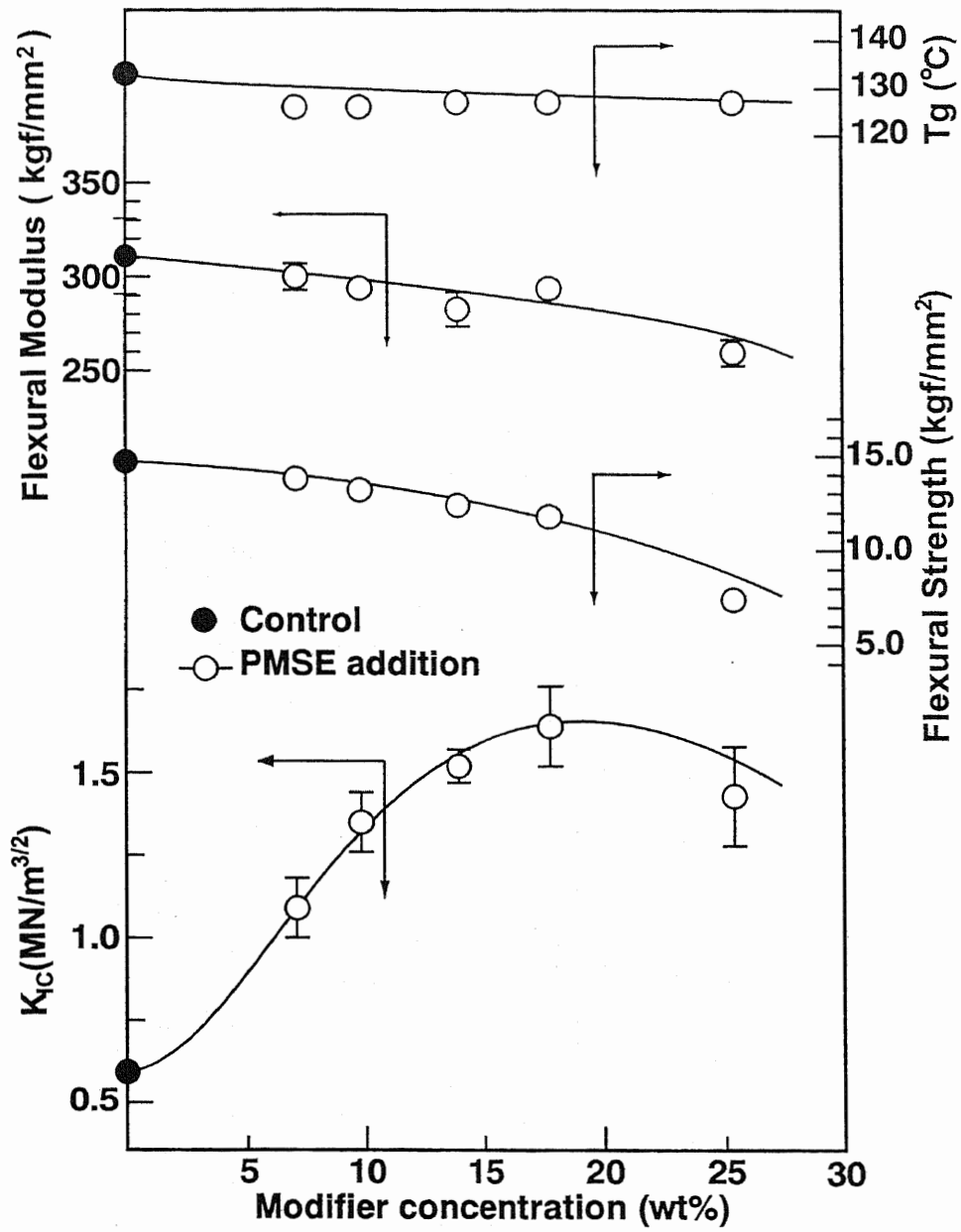


Fig. 1 Physical properties of PMSE - modified resins as function of modifier concentration

Table 2. Physical properties of PMSE-modified epoxy resins as function of the amount of VPE^{a) b)}

No.	VPE ^{c)}	K_{IC} (MN / m ^{3/2})	$n^{d)}$	Flexural Properties		$n^{d)}$	$T_g^{e)}$ (°C)	Remark
	PMSE (wt%)			Strength (kgf / mm ²)	Modulus (kgf / mm ²)			
control ^{f)}	—	0.59 ± 0.03	5	14.7 ± 0.2	311 ± 20	5	133	Transparent
S-14 ^{g)}	0	0.91 ± 0.09	14	10.9 ± 3.5	337 ± 6	13	117	Translucent
V-9	8.6	1.20 ± 0.04	5	14.8 ± 0.2	332 ± 6	6	120	Translucent
V-19	18.6	1.27 ± 0.08	6	14.2 ± 0.7	329 ± 12	6	125	Translucent
V-25	25.2	1.48 ± 0.04	5	13.7 ± 0.3	308 ± 8	7	125	Translucent
SE-14	30.9	1.52 ± 0.05	6	12.4 ± 0.2	283 ± 9	7	127	Translucent

^{a)} Curing conditions : 85 °C / 5h + 100°C / 6h + 150 °C / 15h. ^{b)} Modifier (St + PMI + VPE) conc., 14wt%.

^{c)} VPE-0601. ^{d)} Number of specimens tested. ^{e)} By DSC. ^{f)} Curing conditions : 85 °C / 5h + 150 °C / 15h. ^{g)} Initiator, BPO (1mol% for St + PMI).

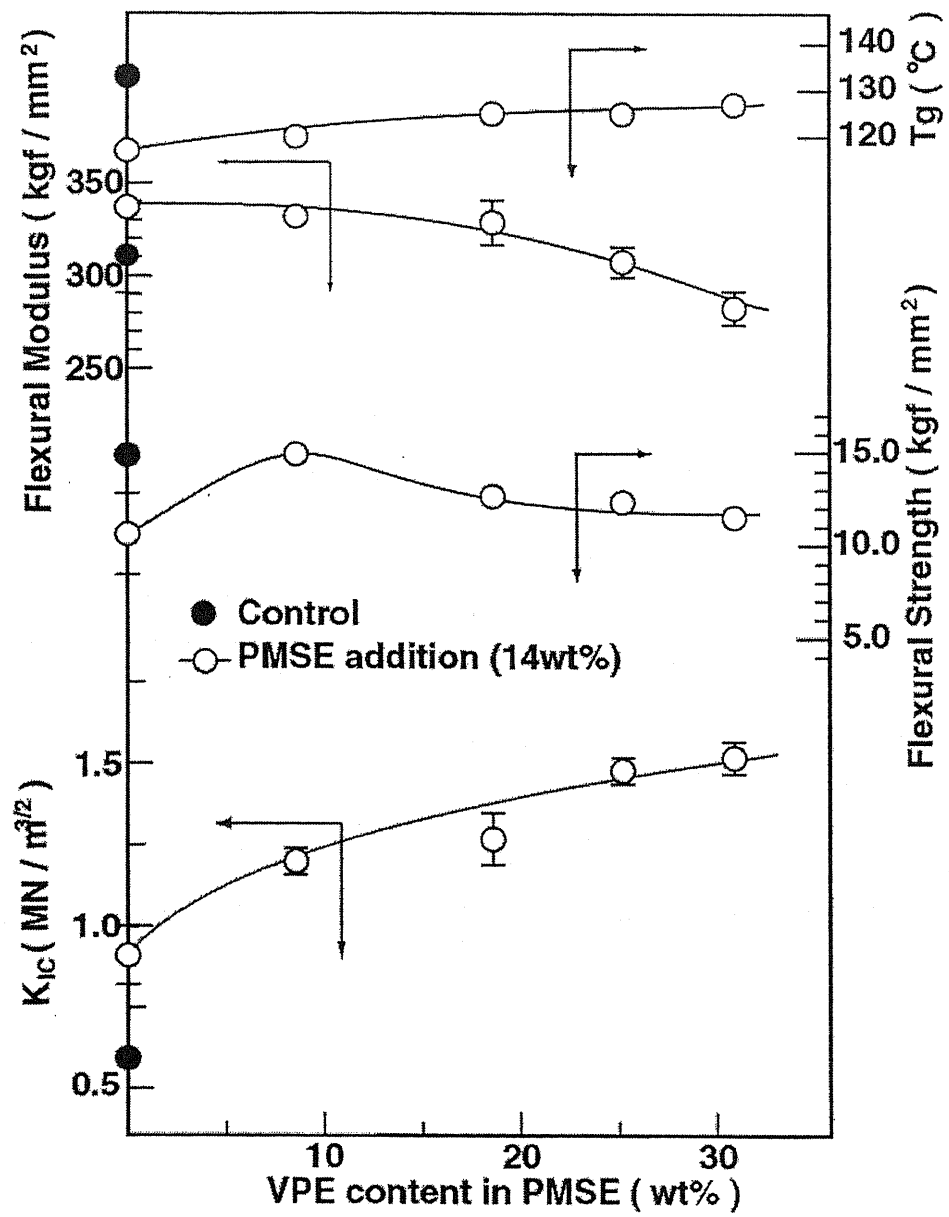


Fig. 2 Physical properties of PMSE - modified resins as function of VPE contents

Table 3. Physical properties of PMSED-modified epoxy resins^{a)}

No.	PMSED ^{b)} (St+PMI+DVB)			VPE ^{c)}			K _{IC}	n ^{e)}	Flexural Properties			T _g ^{d)} (°C)	Remark
	Conc. (wt%)	Conc. (wt%)	Conc. (wt%)	Conc. (wt%)	Conc. (wt%)	Conc. (mol%)			Strength (kgf/mm ²)	Modulus (kgf/mm ²)	n ^{e)}		
control ^{g)}	0	0	0	0	0	0	0.59±0.03	5	14.7±0.2	311±20	5	133	Transparent
SED-10-1	9.9	6.8	3.1	1.0	1.0	1.0	1.30±0.06	5	14.5±0.2	313±11	6	125	Translucent
SED-12-1	12.0	8.3	3.7	1.0	1.0	1.0	1.38±0.09	5	12.9±0.4	291±4	7	123	Translucent
SED-13-1	13.0	9.0	4.0	1.0	1.0	1.0	1.50±0.07	7	11.9±0.7	287±7	5	123	Translucent
SE-14	13.9	9.6	4.3	0	0	0	1.52±0.05	6	12.4±0.2	283±9	7	127	Translucent
SED-14-0.5	14.0	9.7	4.3	0.5	0.5	0.5	1.63±0.12	6	12.2±0.3	294±11	5	127	Translucent
SED-14-1	14.0	9.7	4.3	1.0	1.0	1.0	1.26±0.09	6	7.4±1.7	293±4	6	126	Translucent
SED-14-2	14.0	9.7	4.3	2.0	2.0	2.0	1.05±0.04	7	8.2±1.1	282±6	6	124	Translucent

^{a)} Curing conditions : 85 °C / 5h + 100°C / 6h + 150 °C / 15h. ^{b)} St + PMI + DVB + VPE. ^{c)} VPE-0601. ^{d)} Based on (St + PMI). ^{e)} Number of specimens tested. ^{f)} By DSC. ^{g)} Curing conditions : 85 °C / 5h + 150 °C / 15h.

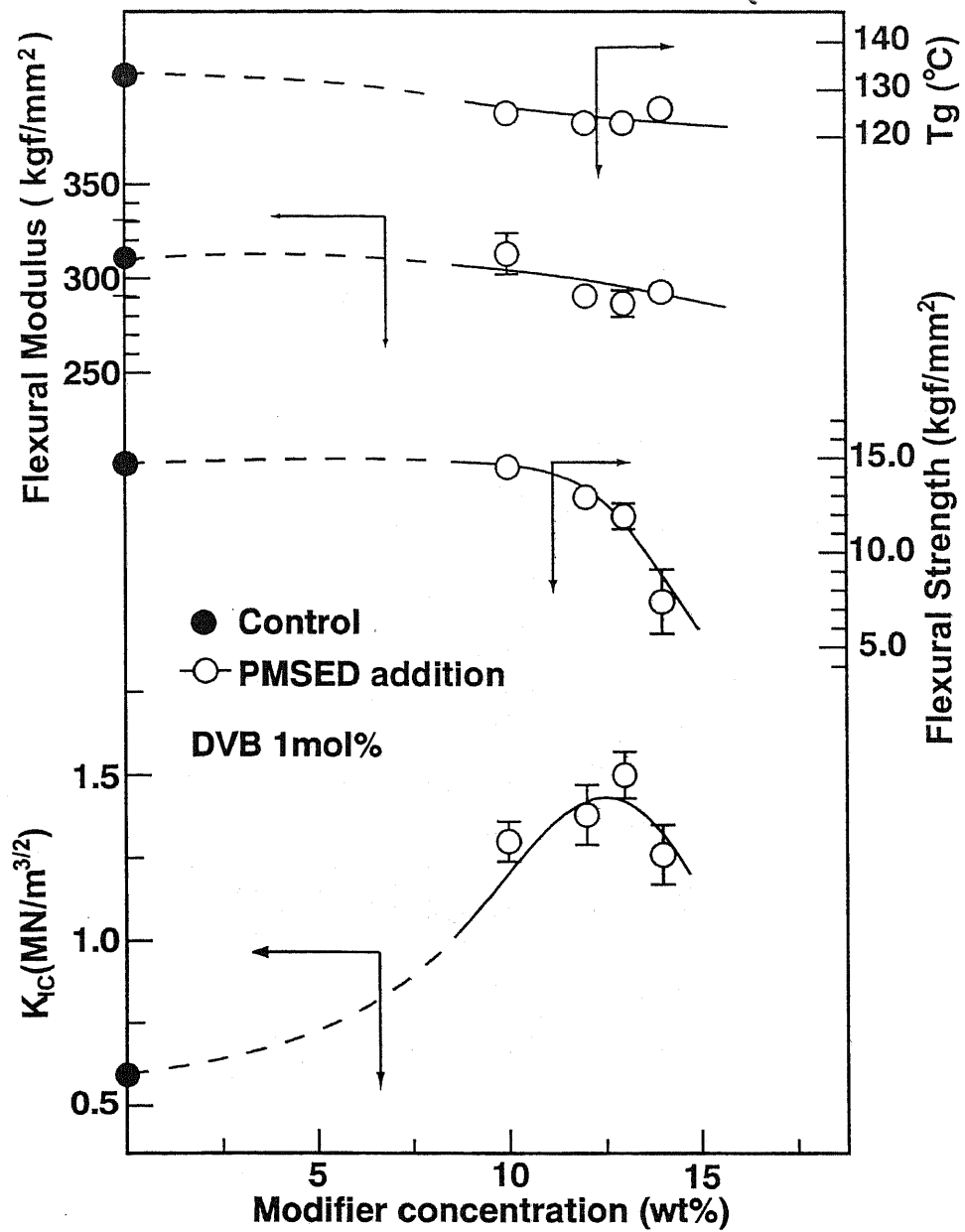


Fig. 3 Physical properties of PMSED - modified resins as function of modifier concentration

Fig. 3 に示すように DVB 1mol%添加に固定して見た場合、PMSED 添加量 9.9-13wt%では添加量の増大とともに曲げ強度は徐々に減少するが、 K_{IC} が増加している。14wt%では曲げ強度が低下し、靱性も他の硬化物より低下した。

前もって合成した PMS による改質では、添加量の小さな変化により大きな物性の変化が発生し、最適の改質条件の設定が難しい場合があったが¹⁻³、ポリオキシエチレンユニットを含む PMSE の *in situ* 生成による改質系は、PMS ポリマー添加系の場合と比べて穏やかな物性の変化を示し、バランスの取れた硬化物を有する硬化物を容易に得る事ができた。

6-3-2. SEM によるモルホロジー観察

Fig. 4 に PMSE 改質硬化物の破断面の THF によるエッチング処理後の SEM 写真を示した。17.8wt%まで改質剤の添加系でエポキシマトリックス中に平均粒径 1~2 μ m 程度の改質剤粒子が分散した海島型ミクロ相分離構造が観察された。ポリオキシエチレンユニットを含まない PMS による改質の場合、海島型相分離構造では靱性の増加は小さく、共連続相構造の発現により強靱化が達成されたが^{2,3}、PMSE による改質では海島構造の発現により靱性の向上が達成されることは興味深いことである。このような挙動の違いは、*in situ* 法で合成された PMSE と従来使用してきた PMS ポリマーの分子量の差と、PMSE がポリオキシエチレンユニットを含むことに起因すると考えられる。

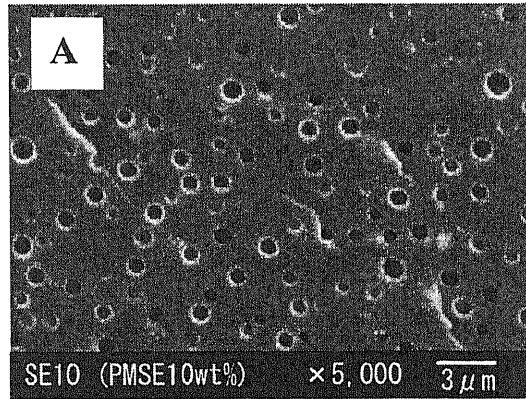
実際に、前もって合成した PMSE (M_w 287,000, POE; M_n 4,000)を、この酸無水物硬化エポキシ樹脂系の樹脂全量に対して 10wt%添加して硬化させた系では、ドメインの大きな共連続相分離構造が観察され、靱性は向上($K_{IC} = 1.55 \pm 0.04 \text{MN/m}^{3/2}$)したが、同時に曲げ強度が大きく低下($5.6 \pm 0.6 \text{kgf/cm}^2$)する結果となった。このことから *in situ* 法により生成している PMSE は比較的分子量であると考えられる。

沖津の方法により求めたエポキシ樹脂の溶解性パラメータ(SP)は $19.8 \sim 21.5 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ で、PMS ユニット及びポリオキシエチレンユニットの SP はそれぞれ $24.8 \sim 26.8 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 、 $20.5 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ である⁷。エポキシ樹脂とポリオキシエチレンの SP の類似性から、ポリオキシエチレンユニットの導入により PMSE とマトリックスとの相溶性が向上すると考えられる。

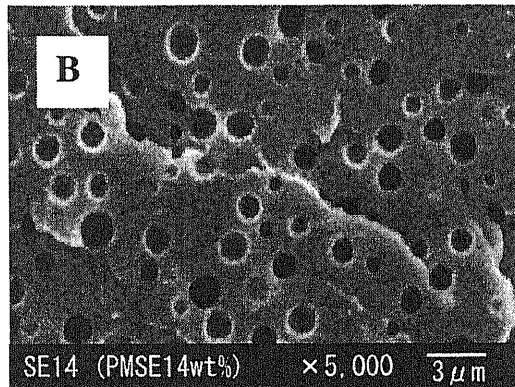
実際にポリオキシエチレン(M_n 6,000)単独による改質(Table 1; POE)では、均一な構造を持つ改質硬化物が得られた。また、ポリオキシエチレンを含むブロックポリマーによるエポキシ樹脂の改質において、ポリオキシエチレンユニットがエポキシマトリックスと相溶することが報告されている⁸⁻¹³。しかし、添加量が 25wt%になると粒子径が 20~30 μm に増大し、 K_{IC} の減少や曲げ強度の大きな低下が生じた(Fig.4 D, Table 1)。

また、前述の様に PMSE 中のポリオキシエチレンユニットの増加は、曲げ強度の低下抑制効果のみならず、靱性向上にも大きく寄与している。これは PMSE 中のポリオキシエチレンセグメントとエポキシマトリックスとの相互作用の増大により、界面での接着性が向上したため、従来の PMS による海島型相分離構造では見られなかった大きな靱性向上が発現されたと考えられる。Fig. 5 にはポリオキシエチレンユニットを含まない、PMS による改質硬化物(Table 2; No.S-14)、およびポリオキシエチレンユニットを導入した改質硬化物(Table 2; No.SE-14)の THF によるエッチング処理をしていない破断面の SEM 写真を示した。PMSE が無い PMS の場合(Fig. 5 A)では、明らかに PMS 粒子とマトリックスとの界面での剥離が観察されるが、PMSE が生成している場合は粒子周辺が不明瞭となり、そのような剥離はほとんど見られない。この結果からポリオキシエチレンユニットの導入によってマトリックス相との界面での相互作用が強くなっていることが確認された。すなわち、ポリオキシエチレンユニットの導入によって界面でのエポキシマトリックスと PMSE との相互作用の増大が確認されたと結論される。PMS と PMSE の違いを Fig. 6 に模式的に示した。

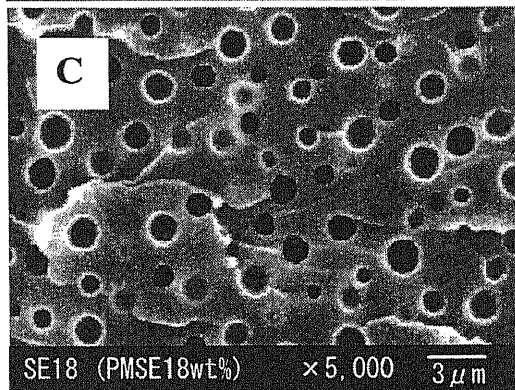
Fig. 7 に PMSED 14wt%添加改質硬化物のエッチング後の SEM 写真を示した。DVB 添加量 0.5mol% の場合、改質剤粒子の抜け落ちた界面が滑らかでなく、凸凹を持つ状態となっている(Fig. 7 B)。これは、改質剤粒子の DVB による架橋に伴い粒子とマトリックスと界面周辺で、相互侵入網目構造(IPN 構造)が形成されたためと考えられる。相構造は異なるが、DVB 1-2mol%添加系での破断面はエッチング処理しても抜け落ちる粒子や溶解する量が大きく減少した(Fig. 7 C, 7 D)。また、DVB 2-3mol%、架橋 PMSDED の 10mol%添加系でも、破断面のエッチング処理では改質粒子が溶解せず残存していた(Fig. 8)。これらの結果は DVB の添加量



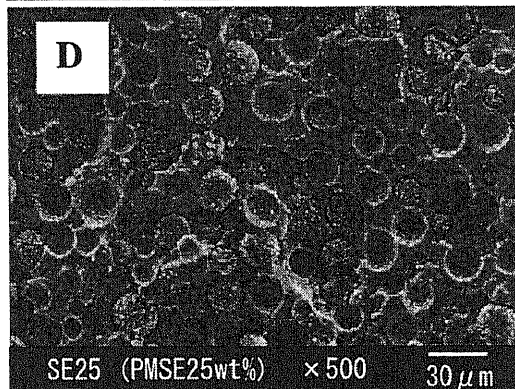
PMSE 10wt%
 $K_{IC} = 1.35$
 F.S. = 13.2



PMSE 14wt%
 $K_{IC} = 1.52$
 F.S. = 12.4

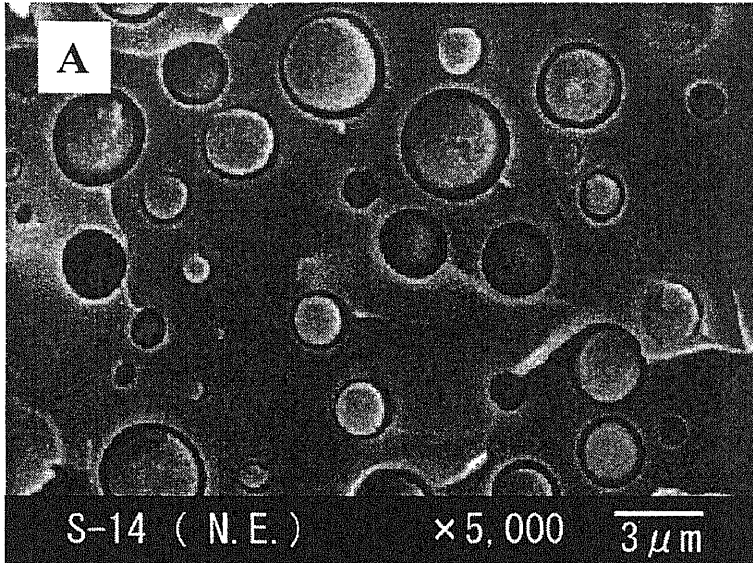


PMSE 18wt%
 $K_{IC} = 1.64$
 F.S. = 11.8

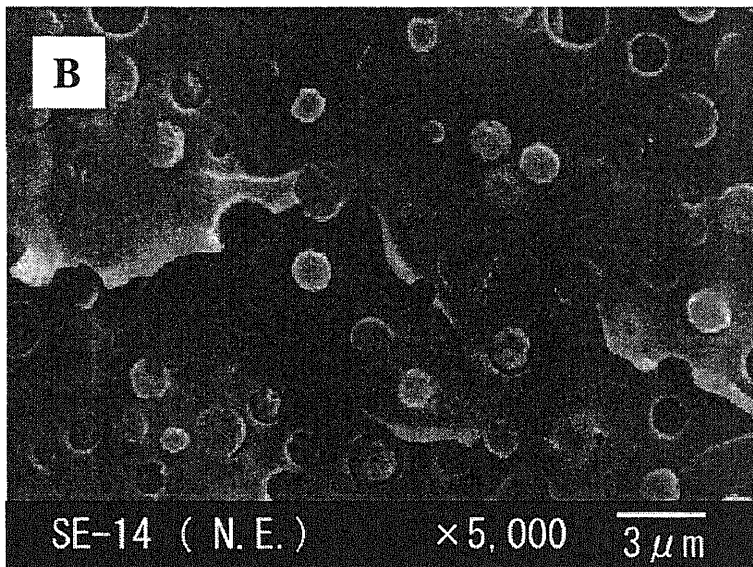


PMSE 25wt%
 $K_{IC} = 1.43$
 F.S. = 7.4

Fig. 4 SEMs of fracture surfaces for PMSE - modified resins etched with THF

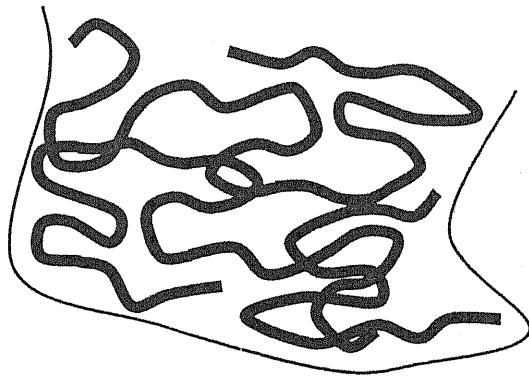


PMS
Without VPE
 $K_{IC} = 0.91$
F.S. = 109

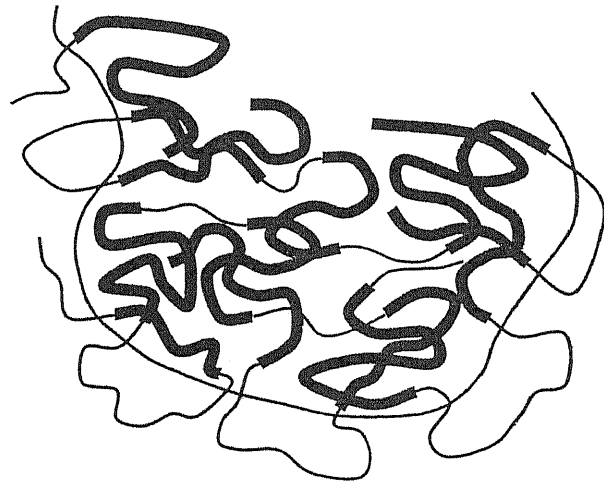


PMSE
VPE ; 30.9wt%
 $K_{IC} = 1.52$
F.S. = 124

Fig. 5 SEMs of fracture surfaces for PMSE 14wt% - modified resins compared with PMS 14wt%



PMS(*alt*-Polymer)



PMSE(*Multi-block*)



poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene) SP : 26.8 (J/cm³)^{1/2}

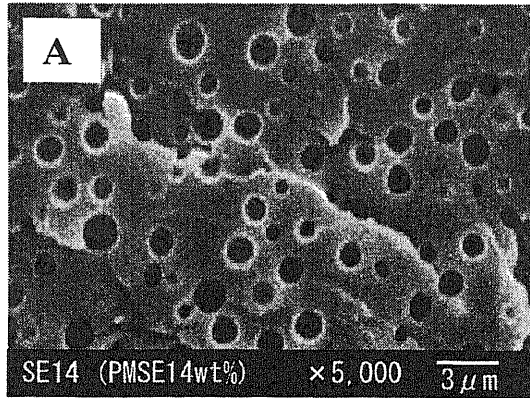


polyoxyethylene SP : 20.5 (J/cm³)^{1/2}

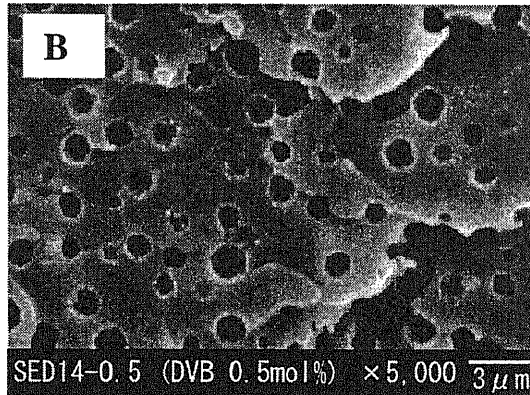


Epoxy matrix resin SP : 21.5 (J/cm³)^{1/2}

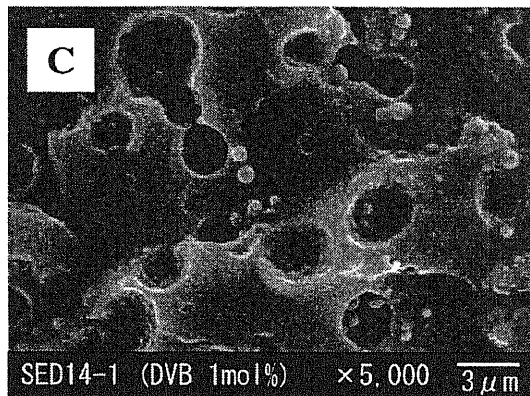
Fig. 6 Schematic depiction of morphology



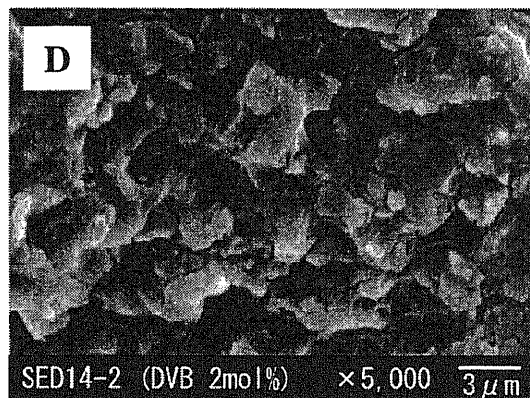
Without DVB
 $K_{IC} = 1.52$
 F.S. = 12.4



DVB 0.5mol%
 $K_{IC} = 1.63$
 F.S. = 12.2

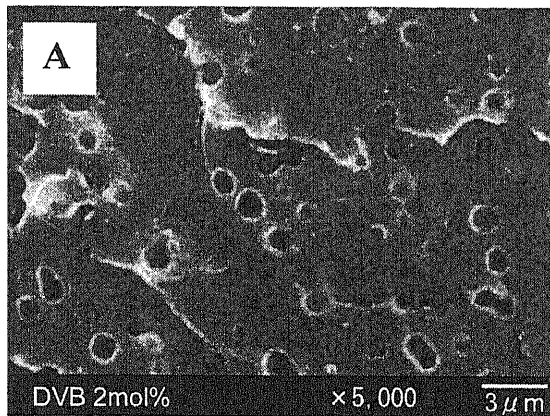


DVB 1mol%
 $K_{IC} = 1.26$
 F.S. = 7.4

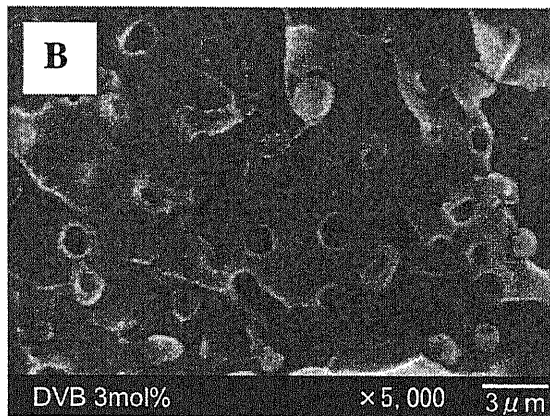


DVB 2mol%
 $K_{IC} = 1.05$
 F.S. = 8.2

Fig. 7 SEMs of fracture surfaces for PMSED 14wt% - modified resins

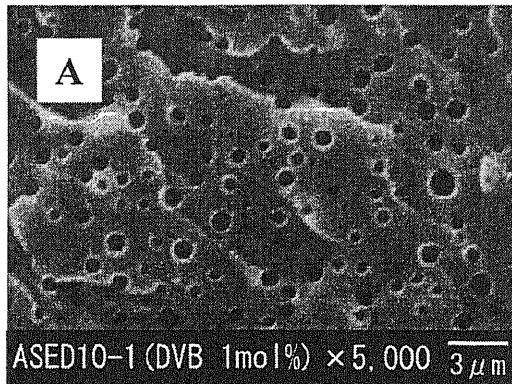


DVB 2mol%
 $K_{IC} = 1.31$
F.S. = 13.8

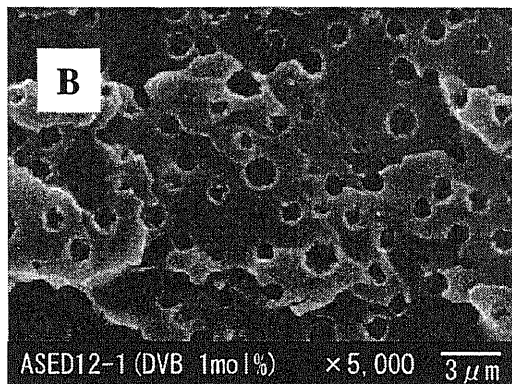


DVB 3mol%
 $K_{IC} = 1.26$
F.S. = 12.2

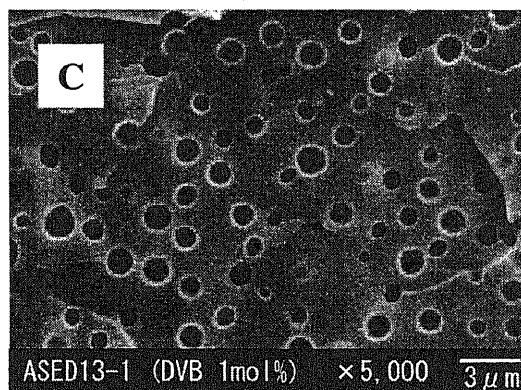
Fig. 8 SEMs of fracture surfaces for PMSED 10wt% - modified resins



PMSD 10wt%
 $K_{IC} = 1.30$
F.S. = 14.5



PMSD 12wt%
 $K_{IC} = 1.38$
F.S. = 12.9



PMSD 13wt%
 $K_{IC} = 1.50$
F.S. = 11.9

Fig. 9 SEMs of fracture surfaces for PMSED - modified resins (DVB 1mol%)

の増大が PMSED とマトリックスの界面での IPN 形成による相互作用の増大をもたらすことを示している。

DVB 1mol%架橋の PMSED 10-13wt%添加系は、DVB 0.5mol%架橋の PMSED 14wt%添加系と同様な海島型のマイクロ相分離構造を示していた(Fig. 9)。これらの系では、PMSED の添加量が異なるが、DVB 含量の高い前者では、DVB 含量の低い後者の場合より PMSED とマトリックスの界面での相互作用が増大すると推定される。

しかしながら、実際には靱性と強度の両方の向上という点からは DVB の少ない場合の方が(0.5mol%)が有利であった(Table 3 参照)。この結果は単調な DVB の添加量の増大による改質剤とマトリックス樹脂の界面での相互作用(接着性)の増大が、強度と靱性の同時の向上に対して必ずしも有効でないことを示唆している。中村らはアルミナの添加によるエポキシ樹脂の改質において、適度な界面での接着性の強さ(アルミナ表面のヒドロキシル基の作用による)が強度と靱性の同時の向上に有効であり、シリカの添加で見られるような過度の接着性の強さは強度の低下を招くことを報告している¹⁴。PMSE や PMSED 粒子による改質挙動がアルミナのような硬い無機粒子の改質挙動に類似していることは興味深いことである。今回の改質粒子は硬質の PMS ユニットを含んでおり、ポリオキシエチレンユニットがアルミナ表面のヒドロキシル基と同様、エポキシマトリックス界面との適度な接着性を発現する作用を持つことによると推定される。

なお、DVB 1mol%架橋の PMSED 14wt%添加系では粒子が連結した相構造が生じ、2mol%添加では共連続相構造に近い不明瞭な相構造へと変化(Fig. 7 D)し、有効な改質を行うことができなかった(Table 3)。このようなマイクロ相分離構造の変化は PMSED 10-13wt%添加系では観察されなかった。改質剤添加量の高い硬化物では、生成するポリマーの分子量や量の増大による改質剤自体の凝集が促進され相構造が変化したと考えられる。

6-3-3. 硬化物の動的粘弾性測定

PMSE および PMSED による改質硬化物の動的粘弾性挙動を Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に示した。全ての系でエポキシマトリックスの T_g である α 緩和ピークが $130^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 付近に、改

質剤の Tg である α 緩和ピークが 190°C~200°C 付近に確認された。これらの結果は改質硬化物が相分離構造を有していることを示しており、前述の SEM による観察結果と一致している。しかし、改質剤中のポリオキシエチレンユニットの緩和に相当するピークは明解には観察されなかった。前もって合成した高分子量の PMS による改質では α 緩和ピークは 220°C 付近に出現した¹⁻³が、*in situ* 法で生成したポリオキシエチレンユニットを含まない PMS による改質では α 緩和ピークが 180°C 付近に出現した (Fig. 10)。このことは *in situ* 法の場合では比較的分子量の PMS が生成していることを示している。

PMSE や PMSED 改質系ではポリオキシエチレンユニットを含む高分子開始剤を用いてのポリマー生成であり、PMS の場合にくらべて α 緩和ピークが 10~20°C 位高温側で出現していることから、これらの改質系では PMS より高分子量ポリマーが生成していると考えられる。

Fig. 10 に見られるように、 α 緩和ピークの大きさは PMSE 添加量の増加とともに増加している。また、改質剤中のポリオキシエチレン含量の増加に伴い、 α 緩和ピークがよりブロードになることが認められた (Fig. 11)。これに対応して α ピークはやや高温側へ移動した。これらのことからポリオキシエチレンユニットの存在によりエポキシマトリックスと PMSE 改質剤粒子の相溶性が向上していることが強く示唆される。

Fig. 12 に PMSED 14wt% 添加系の動的粘弾性挙動を示した。DVB 2mol% 添加系の場合、ゴム状領域における貯蔵弾性率が、他の系よりも高い値を維持している。これは SEM による観察 (Fig. 7 D) で見られたように、相構造が海島型から界面での絡み合いの増加した共連続相構造へと変化することに対応していると思われる。

6-4. 結 論

in situ 法を用いてエポキシ樹脂系中で PMS 骨格中にポリオキシエチレンユニットを導入した PMSE を生成させることにより、曲げ特性の変化が少ない良好な物性を有するエポキシ樹脂硬化物を作製することに成功した。硬化物の靱性向上が海島型マイクロ相分離構造により発現された。ポリオキシエチレンユニットの導入は PMSE とエポキシマトリックスの界面での相互作用(接着性)の増大をもたらし、靱性向上だけでなく、曲げ強度低下の抑制にも有効

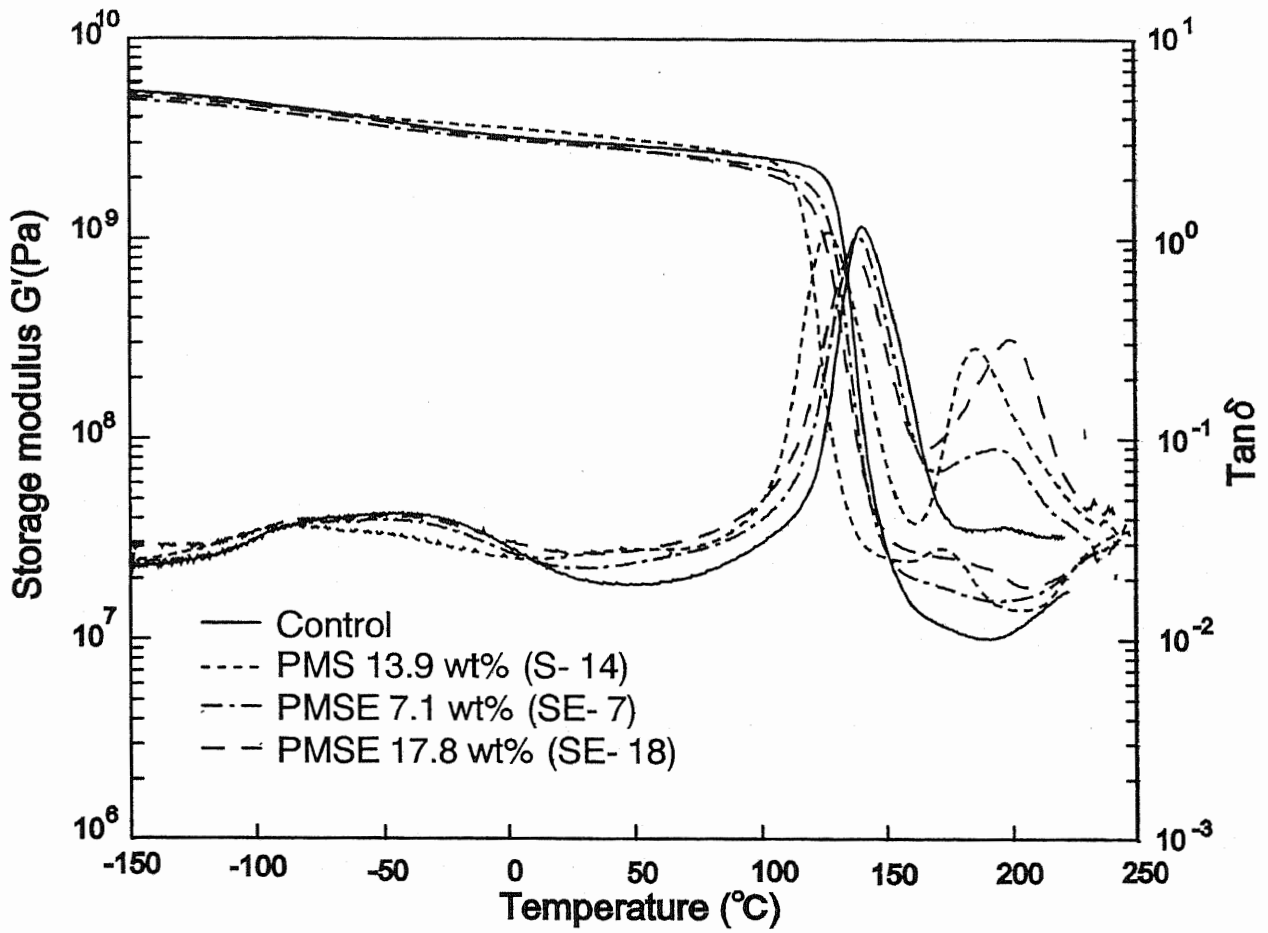


Fig. 10 Dynamic viscoelastic analysis for PMSE - modified resins as function of modifier concentrations

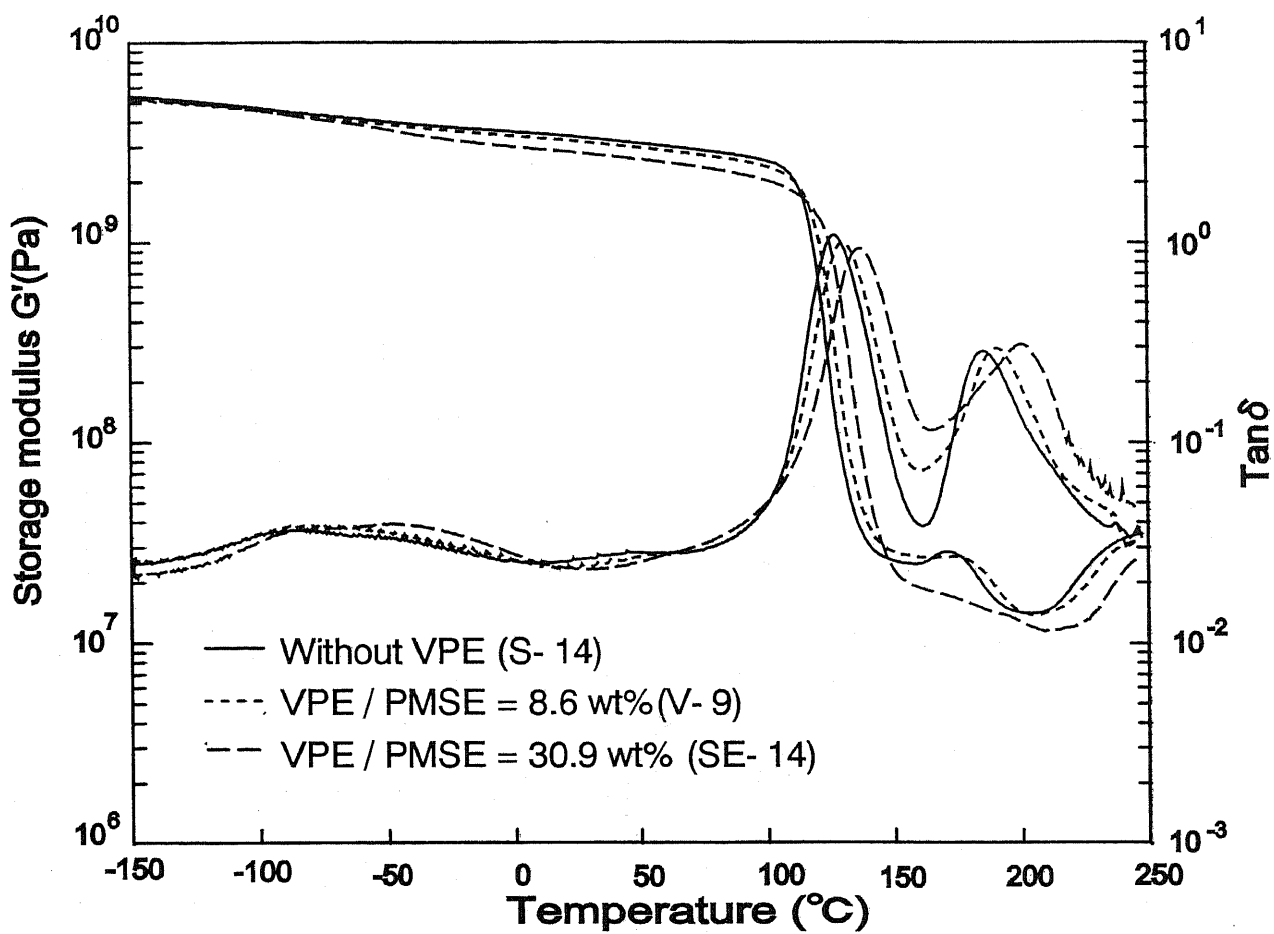


Fig. 11 Dynamic viscoelastic analysis for PMSE14wt% - modified resins as function of VPE (initiator) contents

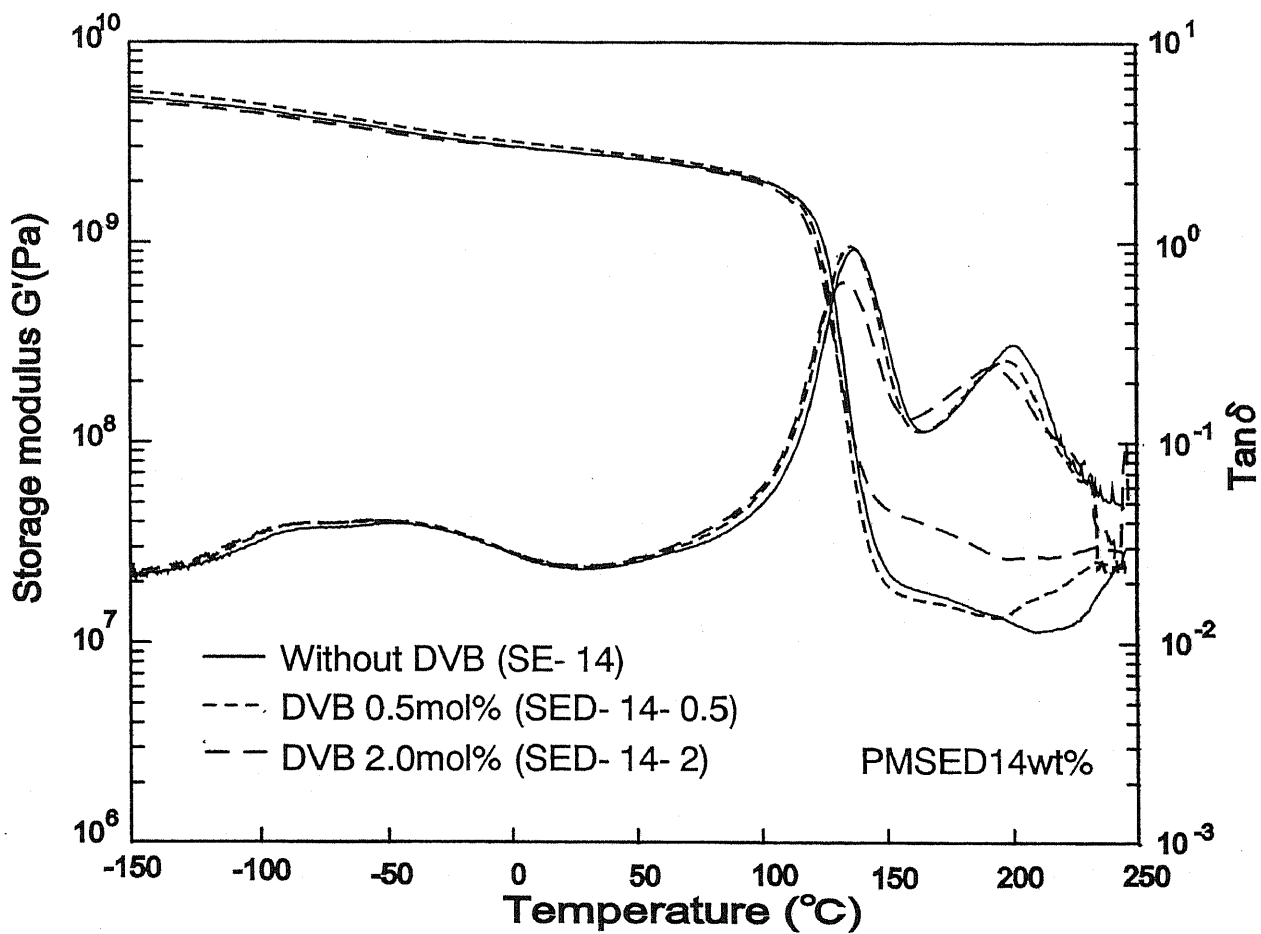


Fig. 12 Dynamic viscoelastic analysis for PMSED14wt% - modified resins as function of DVB contents

であった。これらは、ポリオキシエチレン鎖の SP とマトリックスの SP を比較することからも結論された。PMSE 系への DVB 添加による改質剤の架橋はマトリックスと改質剤の界面での IPN 構造形成を誘導し、適度な靱性向上と強度の同時の向上に有効であることが示された。

6-5. 参考文献

1. Takao Iijima, Noriyuki Arai, Ken-iche Takematsu, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1539 (1992)
2. Takao Iijima, S.Miura, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1103 (1993)
3. Takao Iijima, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Polym. Int.*, **42**, 57 (1997)
4. P. O. Sung, W. L. Chao, Y. Y. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 605 (1998)
5. K. Mimura, H. Ito, *Polymer*, **43**, 7559 (2002)
6. S. Swier, B. V. Male, *Polymer*, **44**, 2689 (2004)
7. 沖津俊直, 日本接着学会誌, **29**, 204 (1993)
8. Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, *Macromolecules*, **35**, 3133 (2002)
9. M. Yin, S. Zheng, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 929 (2005)
10. H. Lu, S. Zheng, *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.*, **43**, 395 (2005)
11. J. Mijovic, M. Shen, J. Wing Sy, *Macromolecules*, **33**, 5235 (2000)
12. R. B. Grubbs, J. M. Dean, M. E. Broz, F. S. Bates, *Macromolecules*, **33**, 9522 (2000)
13. P. Sun, Q. Dang, B. Li, T. Chen, Y. Wang, H. Lin, Q. Jin, D. Ding, *Macromolecules*, **38**, 5654 (2005)
14. エポキシ樹脂技術協会編, “ 総説エポキシ樹脂, 基礎編 II ”, エポキシ樹脂技術協会 (2003) pp88-95

第7章. ポリオキシエチレンをグラフト鎖とする交互型 *N*-フェニルマレイミドースチレングラフト共重合体によるエポキシ樹脂の強靭化

7-1. 緒言

第5章、第6章では、ポリオキシエチレン骨格を有するマルチブロック共重合体に関して、その破壊靭性に及ぼす添加量の効果や、*in situ* 生成での破壊靭性に与える効果に関して検討をした。マルチブロック共重合体においては、高分子鎖の中に存在するポリオキシエチレン骨格はエポキシマトリックス樹脂中で、界面付近に存在する場合と相分離構造を取ったマルチブロック共重合体相の中に存在する場合とに分かれると考えられる¹。ポリジメチルシロキサン骨格や *N*-フェニルマレイミドースチレン交互共重合体の場合はエポキシマトリックス樹脂相との相互作用が弱く強度の低下が認められ、それがポリオキシエチレン骨格の導入によって改善される傾向が見出された。また、*N*-フェニルマレイミドースチレン交互共重合体にフェノール性水酸基を導入することによって、界面の相互作用が増大して曲げ強度の低下が抑制される事が報告されている²⁻⁴。従って、AB型ブロックポリマーや、ABA型ブロックポリマーの様な構造でポリオキシエチレン鎖の制御された高分子であれば、ポリオキシエチレン骨格のマトリックス樹脂に対する相互作用を高めることが可能と考えられる。ポリオキシエチレン鎖をグラフト鎖に持つ *N*-フェニルマレイミドースチレン交互共重合体であれば、ポリオキシエチレン鎖は分子骨格の外側へ向くと考えられるので、より一層の相互作用増加が期待される⁵⁻⁹。

本章では、ポリオキシエチレンをグラフト鎖とする交互型 *N*-フェニルマレイミドースチレングラフト共重合体による、DDS 硬化エポキシ樹脂の破壊靭性に与える効果に関して検討した。ポリオキシエチレン鎖をグラフト鎖とするために、マクロマーである α -*p*-ビニルベンジル- ω -メチルポリオキシエチレン^{10, 11} とスチレン、*N*-フェニルマレイミドとの共重合によって、ポリオキシエチレン鎖をグラフト鎖とする交互型 *N*-フェニルマレイミドースチレングラフト共重合体を合成し、このグラフトポリマーを用いた改質を行ない、その添加量の効果やポリオキシエチレン含有量の破壊靭性に与える影響などに関して検討した。

7-2. 実 験

7-2-1. 試薬

エポキシ樹脂としてビスフェノール A ジグリシジルエーテル(ジャパンエポキシレジン(株)製, エピコート 828[®] エポキシ当量 190)(DGEBA)、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(東京化成工業社製)(DDS)、改質剤モノマーとしては、*N*-フェニルマレイミド(PMI 日本触媒社(株)製)、スチレン(St 関東化学工業社(株)製：常法により処理し減圧蒸留した)を用いた。グラフト鎖を導入するためのマクロマー合成では、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(Fluka 社製 M_n 2,000)、*p*-クロロメチルスチレン(セイミケミカル社(株)製)を用いた(Scheme 1)。

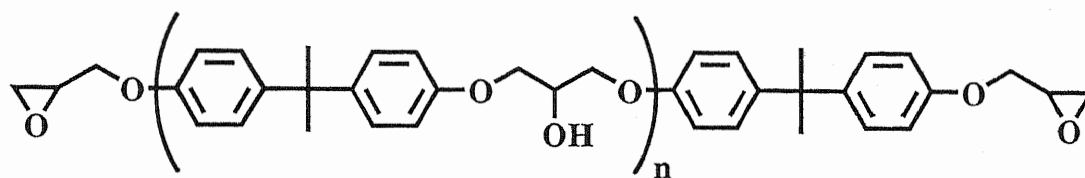
7-2-2. 測定

硬化物の機械的特性は(株)島津製作所製オートグラフ AGS-500B 型を用いて測定した。破壊靱性試験は ASTM E399 に準じて三点曲げ試験片を用い、クロスヘッド速度 1mm/min で行った。曲げ試験は JIS K7171 に準じてクロスヘッド速度 2mm/min で行った。樹脂のガラス転移温度(T_g)の測定は(株)島津製作所製示差走査熱量計 DSC-60 型を用い、窒素雰囲気下 10°C/min で行った。動的粘弾性分析は SII ナノテクノロジー(株)製 DMS-6100 型を用い窒素雰囲気下 5°C/min で行った。硬化物破断面のモルホロジーは走査型電子顕微鏡(SEM：日立ハイテクノロジー(株)製 S-2600：10eV、厚さ 10nm、Au 蒸着)を用いて観察した。

7-2-3. α -*p*-ビニルベンジル- ω -メチルポリオキシエチレン(VBPEG)の合成

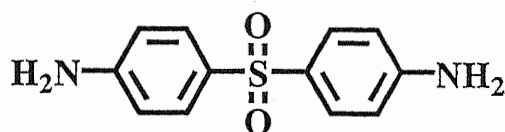
ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルを窒素雰囲気下、THF 溶媒中、室温で NaH と反応させ、ナトリウムアルコキシドとした。反応は水素発生が終了した事を確認して終点とし、この系に引き続き計算量の *p*-クロロメチルスチレンを滴下した。滴下終了後、60°C/15hr 反応させて、マクロマーである α -*p*-ビニルベンジル- ω -メチルポリオキシエチレン(VBPEG)を得た(Scheme 2)。以下に典型的な合成方法を示す。

アリーン冷却管、攪拌装置を備えた 500ml、4 つ口フラスコに、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(M_n 2,000)を 60g(0.03mol)計量し、200ml の THF に溶解した。窒素雰囲気下、



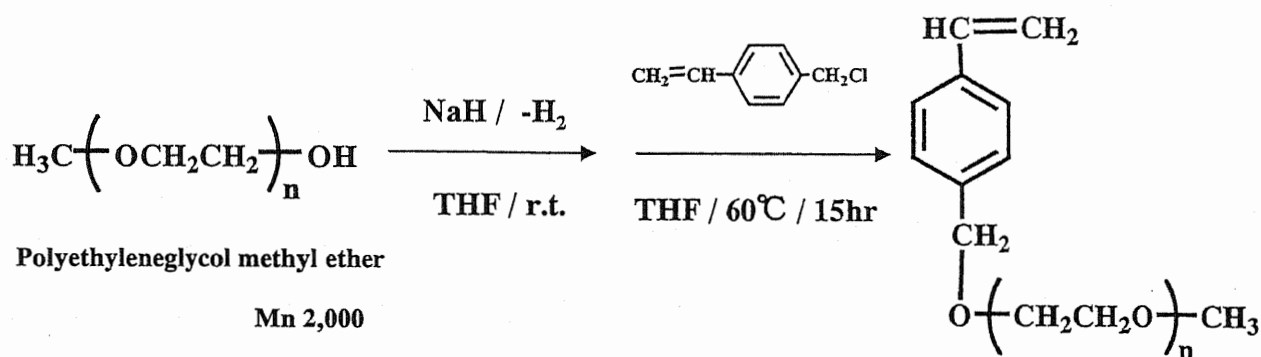
DGEBA

$n=0-2$



DDS

Scheme 1 Matrix resin



Polyethyleneglycol methyl ether

M_n 2,000

α -*p*-Vinylbenzyl- ω -methyl-polyoxyethylene

(VBPEG)

Scheme 2 Synthesis of VBPEG macromer

室温で、純度 55%の水素化ナトリウム 3.93g(実質 0.09mol)を少量ずつ加えて攪拌し、水素の発生が無くなるまで続けた。水素の発生が無くなったことを確認して、クロロメチルスチレン 22.88g(0.15mol)を、滴下ロートを用いて滴下した。滴下終了後、60°C/15hr 反応させた。反応終了後、系を室温に戻し酢酸/THF 溶液を加えた。沈殿物をデカンテーションにより取り除き、溶液をジエチルエーテル中に沈殿させ、吸引ろ過により回収した。回収した固体を乾燥後、THF/ジエチルエーテルで再沈殿させ、沈殿した VBPEG を吸引ろ過にて回収し、室温で減圧乾燥した。化学構造は $^1\text{H-NMR}$ により確認した。

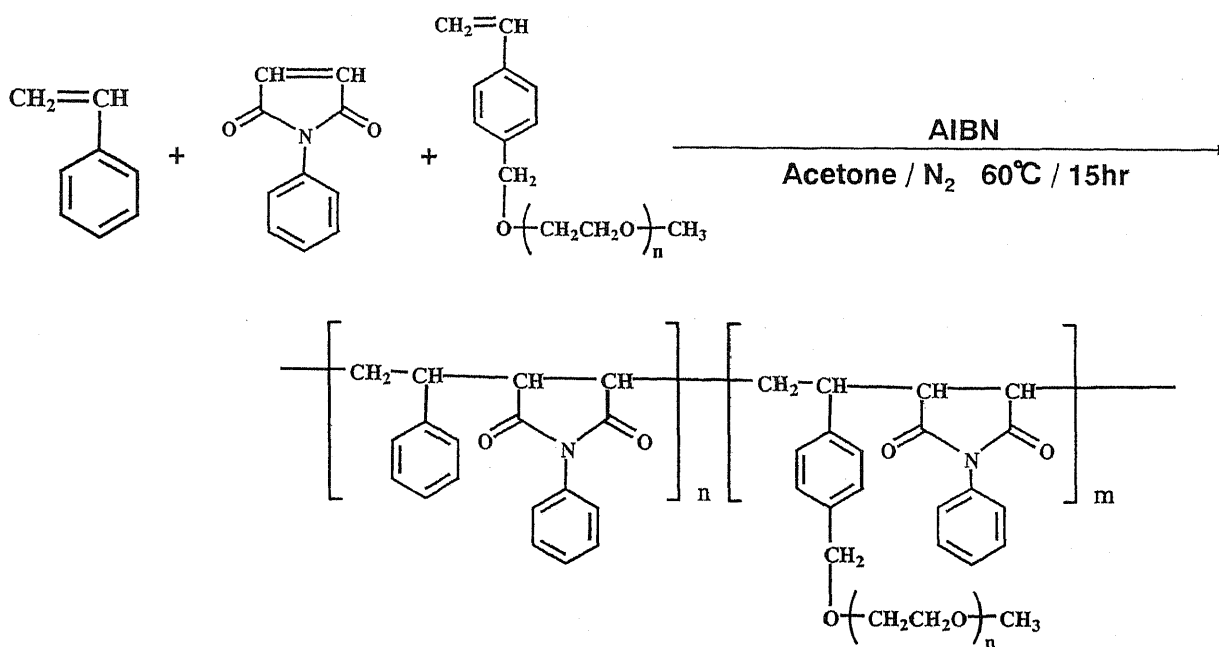
7-2-4. ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*graft*-ポリオキシエチレン(*g*-PMSE)の合成

ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*graft*-ポリオキシエチレン(*g*-PMSE)は、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、St と VBPEG のモル比を 100/1 または 50/1, 25/1 とし、更に St と PMI がモル比 1:1 となる様に仕込み、アセトン溶媒中、窒素気流下、60°C×15h、ラジカル重合を行い合成した(Scheme 3)。典型的な合成方法を以下に述べる。

アリーン冷却管を取り付けた三口フラスコに、PMI(34.6g, 0.2mol)、St(20.8g, 0.2mol)、VBPEG (8.54g, 4mmol)を計量し、アセトン 400ml を加え、更に、開始剤 AIBN(4mmol)を加えた。窒素ガスを導入しながら 30 分間攪拌した。引き続き、窒素気流下で 60°C/15 時間でラジカル重合を行った。温度を下げて重合を停止し、THF を加えて系を希釈し、メタノール中に投入してポリマーを回収した。得られた白色のポリマーを THF/MeOH で再沈殿し、60°C で 30 時間、真空下で乾燥し、白色のポリマーを得た。

7-2-5. エポキシ樹脂硬化物の作製

エポキシ樹脂 DGEBA とグラフトポリマー *g*-PMSE を 140°C/2hs+160°C/1h で溶解した。系の温度を 120°C に下げて DDS を 120°C/1hr で溶解した。50°C に予備加熱したガラス注型板に流延して注型した。硬化剤の添加量は、エポキシ樹脂に対して化学量論量を用いた。硬化条件は 120°C/1h+180°C/5hs とした。



Poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*graft*-polyoxyethylene (g-PMSE)

Scheme 3 Synthesis of graft-polymer (g-PMSE)

Table 1 Properties of graft polymer (g-PMSE)

Entry No.	Copolymer Composition			Yield (%)	PMS/POE ^a (mol/mol)	M _w ^b (10 ⁴)	M _n ^b (10 ⁴)	M _w /M _n	T _g ^c (°C)
	PMI (mol)	Styrene (mol)	VBPEG ^d (mmol)						
gPMSE-1	0.1	0.1	1.0	85	100/1	8.0	3.3	2.4	-
gPMSE-2a	0.1	0.1	2.0	86	50/1	9.9	3.1	3.2	171
gPMSE-2b	0.1	0.1	2.0	87	50/1	10.2	3.5	2.9	-
gPMSE-2c	0.1	0.1	2.0	75	50/1	7.3	2.8	2.6	170
gPMSE-3	0.1	0.1	4.0	85	25/1	18.3	4.9	3.7	-

a) Unit ratio determined by ¹H-NMR b) By GPC (DMF) c) By DSC d) POE Unit M_n 2000

g-PMSE : Poly (*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-*graft*-polyoxyethylene

7-3. 結果および考察

7-3-1. ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*graft*-ポリオキシエチレン(g-PMSE)の合成結果と性質

ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン)-*graft*-ポリオキシエチレン(g-PMSE)は、高い収率で得られた。Table 1 に合成したポリマーの性質を示す。g-PMSE 中のポリオキシエチレン(POE)含有量は¹H-NMR を用い POE 中のメチレン基水素と PMS 中の芳香族環水素から[POE / POE+PMS]として求めた。ガラス転移点(T_g)は不明瞭で観測できる場合と出来ない場合があったが、観測された系は 170°C–171°C と PMS(T_g 224°C)より低い値となった。

7-3-2. エポキシ樹脂硬化物の物性

合成した g-PMSE の添加による改質硬化エポキシ樹脂の破壊靱性と曲げ特性の結果を Table 2 に示した。なお、改質剤添加量は樹脂全体に対する重量%である。未改質系硬化物は褐色透明であった。g-PMSE 改質系硬化物は黄褐色不透明であった。g-PMSE-2(M_w 90,000 , ポリオキシエチレン鎖の M_n 2,000, PMS/POE 50/1) の添加量を 8wt% から 13wt% と増加させて、破壊靱性値と曲げ特性の関係を測定した。ここで、添加量が 10wt% までは、破壊靱性値 K_{IC} は未改質系の 42% 増加であり、曲げ強度低下はあまり大きくなかった。13wt% 添加では、破壊靱性値は未改質系の 110% 増加した。曲げ強度は低下したが、曲げ弾性率は未改質系の値をほぼ維持している(Table 2; No.5–No.6)。POE 含有量が低い g-PMSE-1(M_w 80,000 , ポリオキシエチレン鎖の M_n 2,000, PMS/POE 100/1) の添加量を 10wt% から 14wt% と 1wt% ずつ増加させて、破壊靱性値と曲げ特性の関係を測定した。これらの改質剤添加系では添加量が 12wt% までは、破壊靱性値 K_{IC} は未改質系の 50% 増加であり、14wt% 添加では、破壊靱性値は未改質系の 155% と急激に増加し、曲げ強度も大きく低下した(Table 2; No.1–No.4)。g-PMSE-3(M_w 180,000 , ポリオキシエチレン鎖の M_n 2,000, PMS/POE 25/1) の添加量を 10wt% から 13wt% と増加させた改質剤添加系では添加量が増加するに従って、破壊靱性値 K_{IC} は未改質系の 110%–155% 増加したが、曲げ強度は大きな低下を示さず未改質系の 70% 程度にとどまった(Table 2; No.8–No.11)。g-PMSE-3(M_w 180,000 , ポリオキシエチレン鎖の M_n 2,000, PMS/POE 25/1) 添加改質

Table 2 Physical properties of cured epoxy resins modified with g-PMSE

Entry No.	PMS/POE (mol/mol)	Content (wt%)	K_{IC} (MN/m ^{3/2})	n ^{a)}	Flexural Properties		n ^{a)}	Tg ^{b)} (°C)	Remarks ^{c),d)}
					Strength (MPa)	Modulus (GPa)			
Control		0	0.67 ±0.04	6	162 ±4	3.01 ±0.12	6	195	transparent
1	100/1	10	0.89 ±0.02	6	139 ±7	3.05 ±0.06	5	200	opaque,SI
2	100/1	12	0.91 ±0.02	6	135 ±6	3.16 ±0.06	5	198	opaque,SI
3	100/1	13	1.00 ±0.02	6	84 ±22	3.34 ±0.09	5	198	opaque,SI
4	100/1	14	1.71 ±0.03	6	69 ±2	3.35 ±0.08	5	196	opaque,CC
5	50/1	8	0.94 ±0.02	5	166 ±6	3.17 ±0.09	5	198	opaque,SI
6	50/1	10	0.95 ±0.02	5	141 ±5	3.24 ±0.09	5	196	opaque,SI
7	50/1	13	1.41 ±0.05	7	65 ±4	3.13 ±0.18	4	195	opaque,CC
8	25/1	10	0.91 ±0.05	5	151 ±8	3.03 ±0.09	5	197	opaque,SI
9	25/1	11	1.00 ±0.01	6	147 ±5	3.15 ±0.10	5	198	opaque,SI
10	25/1	12	1.40 ±0.07	6	117 ±3	3.00 ±0.07	5	198	opaque,CC
11	25/1	13	1.71 ±0.11	5	112 ±3	3.07 ±0.09	5	198	opaque,CC

a) Number of specimen tested b) By dynamic viscoelasticity c) By visual evaluation

d) Phase-separated structure: CC, Cocontinuous; SI, Sea-and-island

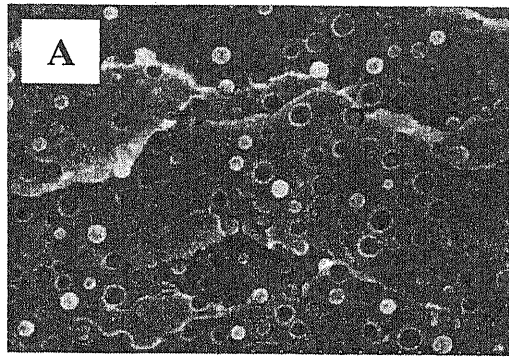
系の場合、PMSZ(M_w 371,000, VPS 含量 30mol%; 10phr 添加)や、PMS 単独(M_w 397,000; 10phr 添加)の改質剤添加系が、100%–160%の K_{IC} 増加であることと比較して同程度の値を示しているが、曲げ強度は保持されていた。

7-3-3. SEM によるモルホロジー観察

Fig. 1 に、g-PMSE-1(M_w 80,000, ポリオキシエチレン鎖の M_n 2,000, PMS/POE 100/1)の添加量が 10wt%–14wt%の場合の破断面の SEM 写真を示す。g-PMSE 改質系硬化物は、どれも黄褐色不透明であり、ミクロ相分離構造が生成していると考えられる。そのモルホロジーは 10wt%, 12wt%添加系では、粒子径が 1–1.5 μm 程度の海島型相分離構造が認められ(Fig. 1; A, B)、13wt%以上では粒子径が 4 μm 程度の海島型相分離構造となり 14wt%添加ではドメインの大きさが大きな共連続相分離構造であった(Fig.1; C, D)。g-PMSE-3(M_w 180,000, ポリオキシエチレン鎖の M_n 2,000, PMS/POE 25/1)の破断面の SEM 写真(Fig. 2)では、改質剤添加量が 10wt%, 11wt%と増加するに従って、粒子サイズが 0.8 μm 程度の海島型相分離構造から次第に 2 μm 程度と大きくなり(Fig. 2; A, B)、添加量が 13wt%では 25 μm 程度の共連続相分離構造を示した(Fig. 2; D)。界面の状態は、やや不明瞭でありマトリックス樹脂層との相互作用が増大していると考えられる。

7-3-4. 破壊靱性向上のメカニズムについて

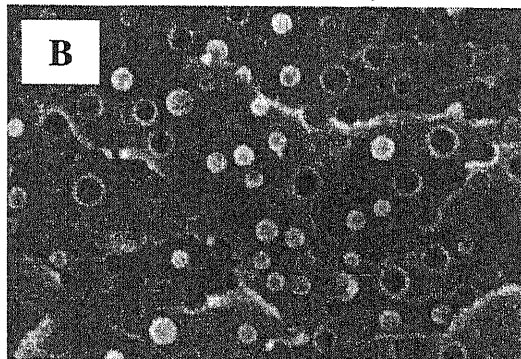
沖津の方法^{12, 13}により求めたエポキシ樹脂の溶解性パラメータ(SP)は $22.3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ で、PMS ユニット及びポリオキシエチレンユニットの SP はそれぞれ $26.8 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $20.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。エポキシ樹脂とポリオキシエチレンの SP の類似性と、ポリオキシエチレン含有量の多い g-PMSE-3 の添加量が 12wt%以上において共連続相分離構造を示し、その界面はやや不明瞭な境界を呈していることから、ポリオキシエチレンユニットの導入により g-PMSE とマトリックスとの相互作用が向上していると考えられる。Fig. 3 に示した PMS の改質剤 10phr 添加系は、エポキシマトリックス樹脂中における改質剤の重量%に換算すると 7wt%添加に相当する。ここで PMS の分子量が 130,000 では、粒子サイズが 5 μm 程度の海島型相分離構造(Fig.3; a) をとり、添加量 10wt%の g-PMSE と比較すると粒子サイズは 3 μm 程度大きい(Fig. 1; A, Fig. 2;



A

gPMSE-1 10wt%
Mw 8.0×10^4
 K_{IC} 0.89

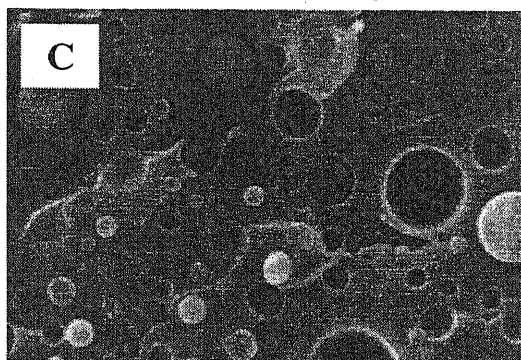
10 μ m



B

gPMSE-1 12wt%
Mw 8.0×10^4
 K_{IC} 0.91

10 μ m



C

gPMSE-1 13wt%
Mw 8.0×10^4
 K_{IC} 1.00

10 μ m

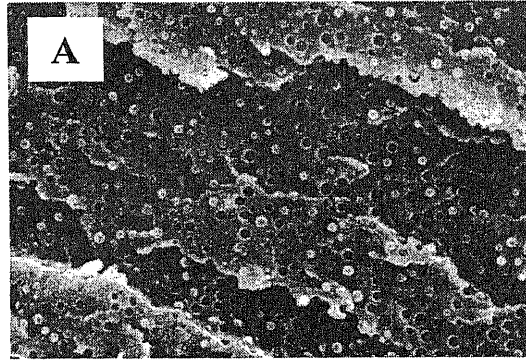


D

gPMSE-1 14wt%
Mw 8.0×10^4
 K_{IC} 1.71

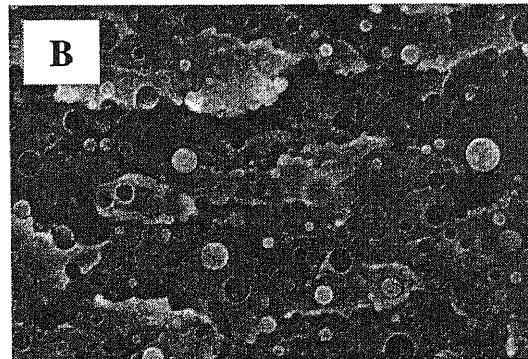
10 μ m

Fig. 1 SEMs of fracture surfaces for resins modified with g-PMSE-1



gPMSE-3 10wt%
Mw 18.0×10^4
K_{IC} 0.91

10 μ m



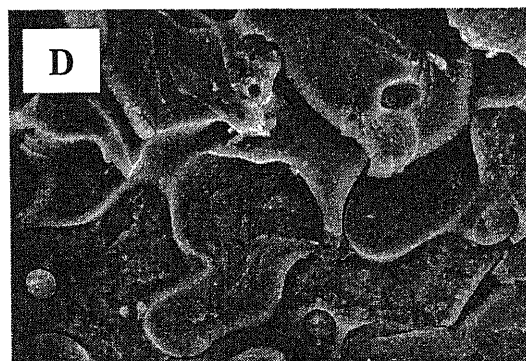
gPMSE-3 11wt%
Mw 18.0×10^4
K_{IC} 1.00

10 μ m



gPMSE-3 12wt%
Mw 18.0×10^4
K_{IC} 1.40

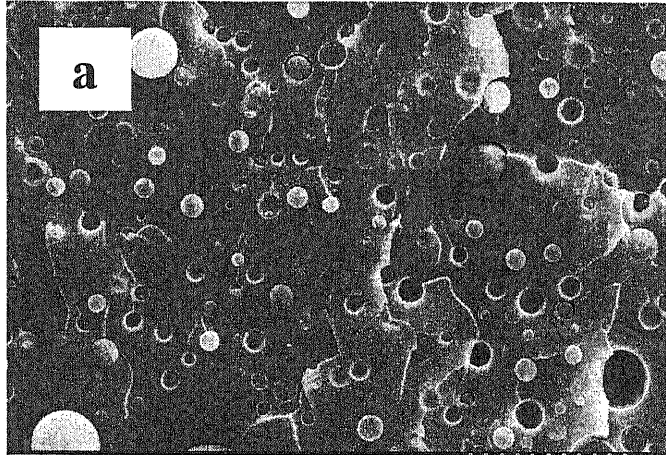
10 μ m



gPMSE-3 13wt%
Mw 18.0×10^4
K_{IC} 1.71

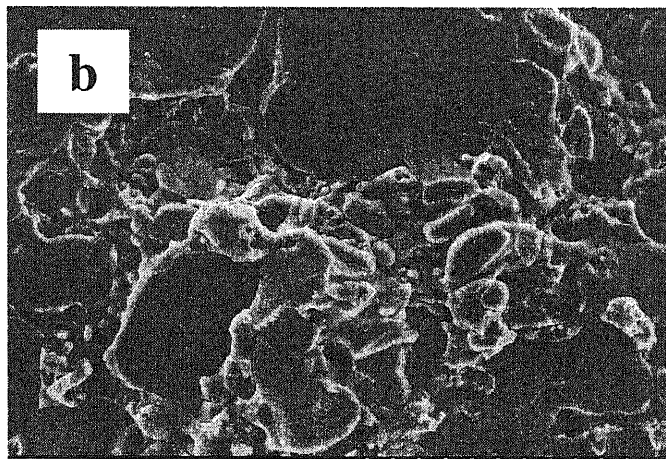
50 μ m

Fig. 2 SEMs of fracture surfaces for resins modified with g-PMSE-3



PMS-101 10phr
 $M_w=13.0 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.16$

10 μ m



PMS-102 10phr
 $M_w=39.7 \times 10^4$
 $K_{IC}=1.68$

50 μ m

Fig. 3 SEMs of fracture surfaces for resins modified with PMS

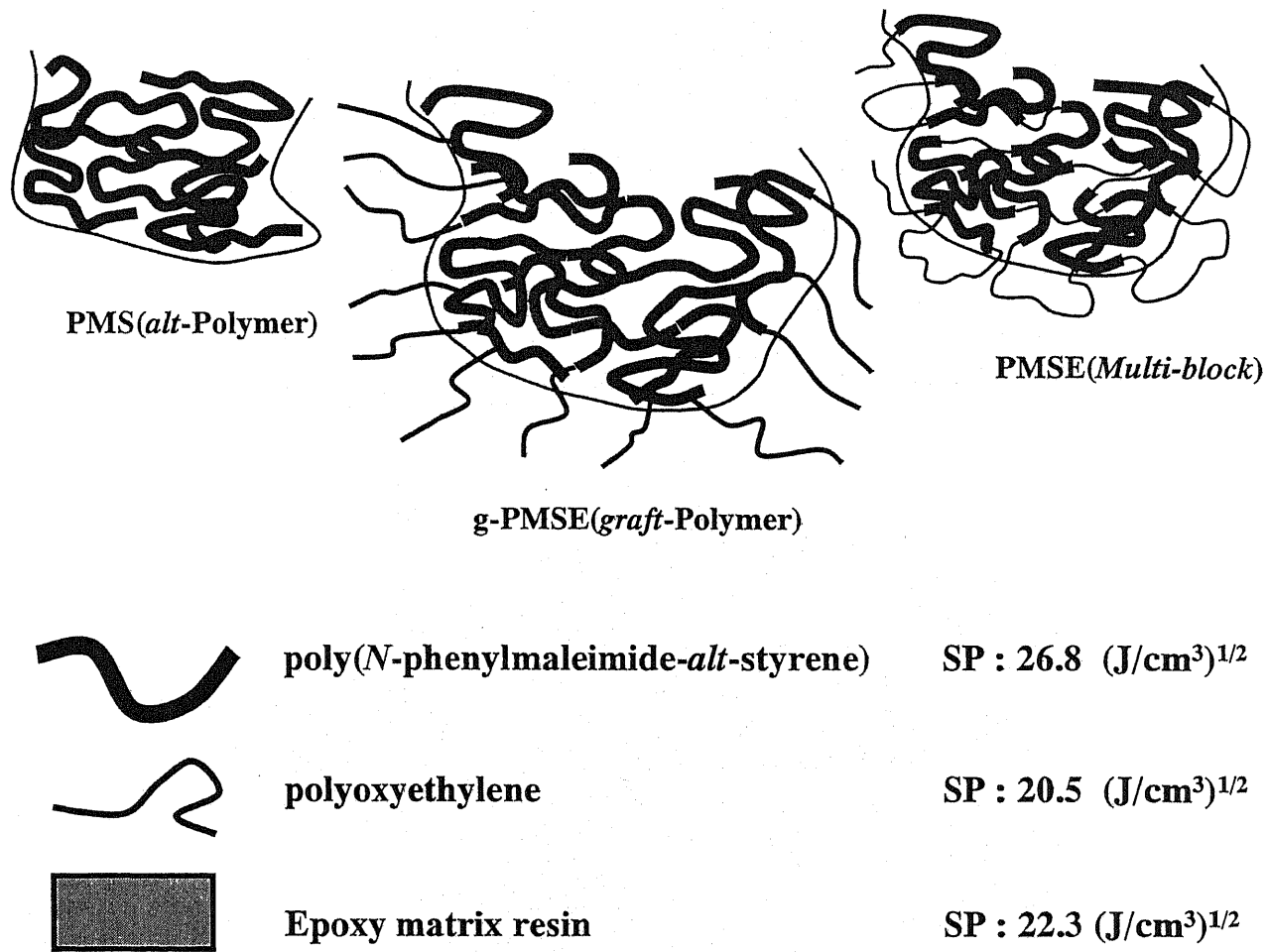


Fig. 4 Schematic depiction of morphology

A)。また、PMS の分子量が 390,000 の場合はドメインサイズが $50\ \mu\text{m}$ 程度の共連続相分離構造を示しているが(Fig. 3; b)、g-PMSE-3 の 13wt% 添加系では、前者と比較してドメインサイズが $25\ \mu\text{m}$ 程度と小さい(Fig. 2; D)。分子量の違いはあるもののポリオキシエチレングラフト鎖の導入によるマトリックス樹脂との相互作用は増加していると考えられる。Fig. 4 に PMS、PMSE と g-PMSE による改質での相構造の違いを模式的に示した。PMSE に比べて g-PMSE では、界面においてポリオキシエチレン鎖がエポキシマトリックスとより強く相互作用できる構造を有するため、界面の相互作用が強くなっていると結論される。

7-4. 結 論

PMS 骨格中にポリオキシエチレン(POE)ユニットを導入した PMSE や、*in situ* 法を用いて生成させる方法での PMSE 生成により前章では 曲げ特性の変化が少ない硬化物を得ることができた。グラフト鎖にポリオキシエチレン鎖を有する g-PMSE の場合には、韌性向上は海島型マイクロ相分離構造ではなく共連続型相分離構造により発現された。これは *in situ* 生成よりも分子量が大きいためと考えられる。POE ユニットの導入はエポキシマトリックスへの改質剤の相容性を向上させ、添加量増加による曲げ強度の低下を抑制した。また、POE ユニットの導入は韌性向上に有効であった。これらは、ポリオキシエチレン鎖の SP 値とマトリックス樹脂の SP 値を比較することにより明らかとなった。

7-5. 引用文献

1. P. Sun, Q. Dang, B. Li, T. Chen, Y. Wang, H. Lin, Q. Jin, D. Ding, *Macromolecules*, **38**, 5654 (2005)
2. Takao Iijima, Norio Suzuki, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 775 (1995)
3. Takao Iijima, Storu Miura, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 819 (1995)
4. Takao Iijima, Norio Suzuki, Wakichi Fukuda, Masao Tomoi, *Polym. Int.*, **38**, 343 (1995)
5. Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, *Macromolecules*, **35**, 3133 (2002)
6. M. Yin, S. Zheng, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 929 (2005)

7. H. Lu, S. Zheng, *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.*, **43**, 395 (2005)
8. J. Mijovic, M. Shen, J. Wing Sy, *Macromolecules*, **33**, 5235 (2000)
9. R. B. Grubbs, J. M. Dean, M. E. Broz, F. S. Bates, *Macromolecules*, **33**, 9522 (2000)
10. 伊藤浩一, 高分子学会年次大会予稿集, **52**, 67 (2003)
11. 川口正剛, 日本接着学会誌, **41**, 443 (2005)
12. 沖津俊直, 日本接着学会誌, **29**, 204 (1993)
13. 沖津俊直, 接着, **6**, 342 (1996)

第8章. 総括

8-1. 結論

本論文では、航空機産業で近年重要な課題となっている「航空機の大型化に伴う使用燃料の低減によるエネルギーコスト削減」という要望に対して、軽量化方法の一つであるシート状接着剤の省略化(高機能化)とマトリックス樹脂の破壊靱性向上(高性能化)という2つの観点から検討を実施した。緒言でも述べた様に、航空機の構造部材に炭素繊維とハニカムコアからなるハニカム部材があり、部材製造では、炭素繊維にエポキシ樹脂などのマトリックス樹脂を含浸したプリプレグ部材とノーマックスハニカム部材(ノーマックス短繊維をフェノール樹脂で固めたハニカム部材)が、シート状接着剤により形成されるフィレット(Fillet)と呼ばれる樹脂の盛り上がりで接合される。軽量化のため、シート状接着剤を省略し、炭素繊維に含浸されているマトリックス樹脂が接着剤としての役割を果たす(自己接着性の発現)ことができれば、軽量化に加えて、製造上の工程の簡略化や省資源化に結び付けられる。

そこで、第2章では、自己接着性の発現機構に関して樹脂の表面エネルギーの観点から検証を行なった。一方、航空機用のマトリックス樹脂には、高い弾性率、高い破壊強度、高靱性が望まれる。高弾性率、高強度と高靱性とは相反する特性であり、その両立はマトリックス樹脂開発の重要な課題となっている。この破壊靱性向上と高い弾性率、高い破壊靱性向上に関しては、第3章から第7章までで検討を行なった。特にカルボキシル変性アクリロニトリル-ブタジエンゴムによるエポキシ樹脂の改質と、熱可塑性樹脂であるスチレン-*N*-フェニルマレイミド交互共重合体構造とシリコーンやポリエーテルのような可とう性部位を同時に主鎖内や側鎖部に有するブロック共重合体やグラフト共重合体を用いたエポキシ樹脂の改質について種々検討し、高性能・高機能複合材用エポキシ樹脂の強靱化に対する設計指針を得ることが出来た。以下に各章ごとの総括を述べる。

第1章では、航空機の部材特性や使用部位に関して概要を述べた。航空機の構造部材として使用される炭素繊維とハニカムコアからなるハニカム部材が、シート状接着剤を介してプリプレグ部材とハニカム部材を接合する方法(この場合、接合部分はフィレット(Fillet)と言

う樹脂の盛り上がりにより接着されている)で製造されることについて述べた。更に、マトリックス樹脂として重要な課題である破壊靱性の向上と高弾性率、高強度を両立させるための方法について、制御方法やその物性値に関して概要を述べた。

第2章では、自己接着性を発現するために、フィレットがいかに形成されるかについて材料の濡れ性の観点から検討した。界面エネルギーを測定する際の Wilhelmy の式を変形した式を使って検証した結果、フィレットの形成は表面エネルギー γ と接触角 θ と密度 ρ によって決定される事が見出された。また、十分に樹脂が供給されれば最終的な平衡状態においては形成されるフィレットの高さは、樹脂の粘度には依存せず、およそ 1mm 以上のフィレット高さが得られる事が認められた。エポキシ樹脂を基本樹脂として使用する限りは、表面エネルギーに大きな差がないため、どのようなタイプの樹脂を使用しても、フィレットが形成される事が結論された。

第3章では、破壊靱性の向上と高弾性率、高強度を両立させる事を目的として、高分子量のカルボキシル変性アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR-COOH)の添加による高架橋密度のエポキシマトリックス樹脂の強靱化を検討した。特に、従来の低分子量のカルボキシル末端アクリロニトリル-ブタジエン液状ゴムでは靱性の向上が達成されない高架橋密度のエポキシ樹脂に対して高分子量のゴムの少量の添加で破壊靱性の向上が達成される理由について、NBR-COOH を分画して得た分子量の異なるゴム成分の添加により検討した。その結果、分子量の最適値は 11 万および 30 万であることを明らかにした。その場合の相構造は、11 万では粒子サイズが $1\mu\text{m}$ 程度の単純な海島型相分離構造であり、30 万では粒子がやや凝集した海島型の相分離構造を形成し、どちらの場合においても、エポキシ樹脂に対して 5phr 程度の少量の添加で、破壊靱性値が向上することが示された。これは、破壊の進行が粒子-粒子の独立した間を進行するのみではなく、ある程度の凝集があっても周辺の変形によるエネルギー吸収が寄与するためである。しかし、ゴムを添加したことによる弾性率の低下が認められた。

第4章では、ポリジメチルシロキサンと *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体が

ら成るマルチブロック共重合体による複合材料用エポキシ樹脂の強靱化を検討した。エポキシ樹脂の破壊靱性の向上は、最適な高分子量のゴムの添加によって達成されるが、弾性率の低下を伴う。この欠点を解決し、さらなる破壊靱性の向上を目的として、熱可塑性樹脂で高い $T_g(224^\circ\text{C})$ を有する、スチレン-*N*-フェニルマレイミド交互共重合体(PMS)に着目した改質を検討した。従来の研究において、PMS による改質では、改質樹脂が共連続相分離構造を有する時に特異的に破壊靱性が向上するが、界面の接着性が充分でないため破壊強度が低下するという問題があった。そこで、PMS ユニットと低い T_g を有するシリコーン骨格とからなるマルチブロック共重合体(PMSZ)を合成し、破壊靱性に対する PMSZ の添加効果を、シリコーン骨格の導入率と PMS 部位の分子量の関数として検討した。その結果、PMS による改質の場合と同様に、破壊靱性の向上は共連続相分離構造の発現時に最良となることと、その相分離構造の周期がシリコーン骨格の導入によって、より微細になることが示された。しかしながら、破壊靱性の向上は PMS による改質と同等かやや良好である程度にとどまった。

第5章では、ポリオキシエチレンと *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体から成るマルチブロック共重合体による複合材料用エポキシ樹脂の強靱化に関して検討した。前章で、シリコーン骨格の導入によって、相分離構造の周期がより微細化することが明らかとなった。さらに破壊靱性を向上させる目的で、エポキシ樹脂との相溶性に優れるポリオキシエチレン鎖を含む PMS とのマルチブロック共重合体(PMSE)を合成し、この PMSE 添加によるエポキシマトリックス樹脂の破壊靱性の向上を検討した。ポリオキシエチレン鎖の導入により、共連続相分離構造の界面でのマトリックスと改質剤の相互作用の増大により、やや曲げ弾性率と強度の低下を伴うものの、破壊靱性は未改質樹脂に比べて最大で 210%増加することが確認できた。そのモルホロジーと破壊靱性の関係をマトリックス樹脂との相溶性の観点より考察した。

第6章では、ポリオキシエチレンと *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体から成るマルチブロック共重合体の *in situ* 生成による酸無水物硬化エポキシ樹脂の強靱化を検討した。プリプレグ製造工程上、樹脂の低粘度化は重要なポイントである。PMS や PMSE は高

分子量体であるため、エポキシ樹脂系への添加による粘度上昇が避けられない。そこで、エポキシマトリックス樹脂中で、ラジカル重合を行う *in situ* 法での改質剤 PMSE の生成によるマトリックス樹脂の強靭化を検討した。本章ではビスフェノール A 型エポキシの酸無水物硬化物をマトリックスとするモデル反応での検討を行った。開始剤には、前章で相溶性に改善効果が認められたポリオキシエチレン鎖を含む高分子アゾ開始剤を用いた。その結果、平均粒子径が 1-2 ミクロン程度の微粒子が分散した海-島型の相分離構造の発現が観察され、破壊靭性値は未改質系と比較して 180% 向上した。改質剤系に架橋構造を導入し、IPN (相互侵入網目) 構造を形成することでの改質効果についても検討した。その結果、架橋構造の導入が、破壊強度の低下を低減することが確認された。

第 7 章では、ポリオキシエチレンをグラフト側鎖とする交互型 *N*-フェニルマレイミド-スチレングラフト共重合体によるエポキシ樹脂の強靭化に関して検討をした。第 4 章から第 6 章までで使用したポリオキシエチレンを含むマルチブロック共重合体はブロック鎖長などが異なる共重合体の混合物であるため、改質による相構造の発現はさまざまな高分子の総合的な結果として導き出されている。従って、ポリオキシエチレン鎖とエポキシ樹脂との相互作用も複雑になる。構造の明確な AB 型ブロック共重合体やグラフト型共重合体による改質であれば、改質剤の分子構造と強靭化剤としての性能との相関がより明解になると期待される。ポリオキシエチレン鎖部分とエポキシ樹脂との相互作用を増大する目的で、 α -*p*-ビニルベンジル- ω -メチルポリオキシエチレンを合成し、これとスチレン、*N*-フェニルマレイミドとの共重合により得たポリオキシエチレンをグラフト鎖とする PMS グラフト共重合体を用いたエポキシ樹脂の強靭化を検討した。強靭化の効果に関して、多種類の構造体を含むマルチブロック共重合体の場合と比較、考察した。

8-2. 今後の展望

ポリオキシエチレン鎖を含むマルチブロック共重合体での強靭化では、高分子をあらかじめ合成しマトリックス樹脂に添加する方法と、モノマーをマトリックス樹脂中で重合する *in situ* 生成法で、異なるモルホロジーによって同じ程度の強靭化が達成されることが示され

た。添加法と *in situ* 法での生成するマルチブロック共重合体の違いは、分子量の大小であると予測された。すなわち、あらかじめ添加する方法では分子量 M_w が 100,000 以上の高分子量が添加されるため、相分離構造は、共連続相分離構造となり、破壊靱性が 140% から 210% 向上した。一方、*in situ* 法での生成するマルチブロック共重合体は、分子量があまり大きくはなれず、そのため、ちょうど液状ゴムによる改質で認められる様な、海島型の相分離構造を示し、破壊靱性は 160% から 180% 向上した。

海島型相分離構造の粒子サイズは $1\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ 程度であり、このサイズの粒子の存在下で破壊靱性値 K_{IC} が 1.5 以上となることは驚くべきことである。これは、粒子周辺がポリオキシエチレン鎖によってエポキシマトリックス樹脂相ときわめて良く相互作用し接着していることと、その周辺の塑性変形を促してせん断バンドを形成しやすくしているためと考えられる。また、低分子量であっても粒子中心を形成している PMS 分子は高い T_g を保有しているため、耐熱性を維持できるという利点も保有している。

これらの結果から、粒子の中心に高い T_g を有し、その周辺にエポキシマトリックス相と良く相互作用をして且つ可とう性の部位を持たせることができれば、新たな破壊靱性向上剤としての働きが期待できる。伊藤等は、ポリオキシエチレン鎖を有するマクロマーの研究を進めているが、この様なポリオキシエチレン鎖を含むマクロマーと、PMS を構成するスチレンや *N*-置換マレイミド共重合体との共重合による分散重合により、サブミクロンサイズの粒子を合成することができる。この合成法により、今後のエポキシマトリックス相の強靱化が達成できる可能性が示されたと考えられる。(Fig. 1)

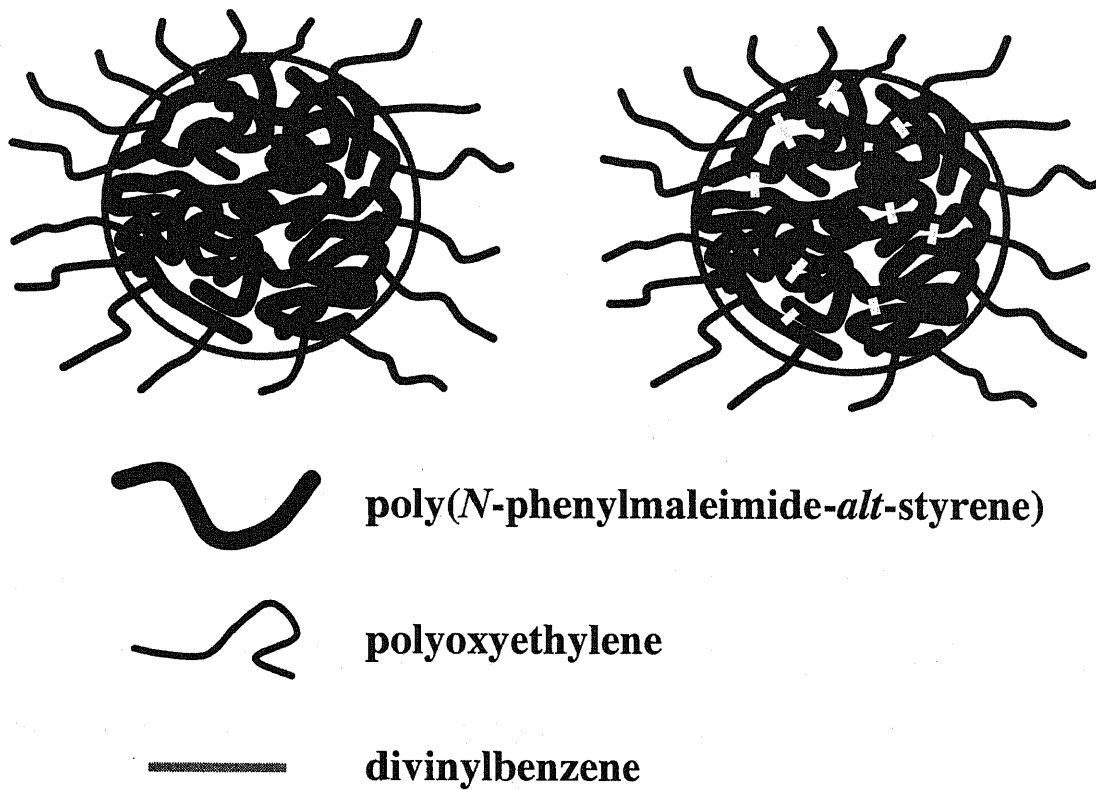


Fig. 1 Schematic depiction of sub-micron particle with polyoxyethylene unit on its surface

著者の学業業績

本論文を構成する論文

1. 武山秀一、大山俊幸、飯島孝雄、友井正男
「自己接着性を有する高性能複合材料用樹脂の強靱化」
ネットワークポリマー, **25**, 193-198 (2004)
2. H. Takeyama, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, M. Kato
“Toughening of High Performance Epoxy Matrix Resin by Modification with Multi-block Copolymers Composed of Poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene) and Polydimethylsiloxane or Polyoxyethylene”
J. Network Polym. Jpn., accepted
3. 菅原大亮、武山秀一、大山俊幸、飯島孝雄、友井正男
「スチレン-*N*-フェニルマレイミド交互共重合体とポリオキシエチレンから成るマルチブロックコポリマーの *in situ* 生成による酸無物硬化エポキシ樹脂の強靱化」
高分子論文集 投稿中

その他の論文

1. F. Akutsu, H. Takeyama, M. Miura, K. Nagakubo
“Preparation of polyamides containing α -Diketone moieties and their transformation into 1,2,4-triazine rings with amidrazones”
Makromol. Chem., **186**, 483-492 (1985)
2. H. Okuhira, T. Kii, M. Ochi, H. Takeyama
“Novel moisture curable epoxy resins and their characterization”
J. Appl. Polym. Sci., **89**, 91-95 (2003)
3. 奥平浩之、紀朝也、越智光一、武山秀一
「湿気硬化型エポキシ樹脂の保存安定性とキャラクタリゼーション」
ネットワークポリマー, **23**, 11-16 (2002)
4. H. Okuhira, T. Kii, M. Ochi, and H. Takeyama
“Characterization of epoxy resin hardening with ketimine latent hardeners”
J. Adhesion Sci. Technol., **18**, 205-211 (2004)
5. H. Okuhira, N. Iwamoto, M. Ochi, and H. Takeyama
“Novel urethane/epoxy resin hybrid materials using a moisture-curing system”
J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys., **42**, 1134-1144 (2004)

謝辞

本論文は、2001年から2005年にかけて、横浜ゴム株式会社研究本部において「自己接着性プリプレグの開発研究」に従事し、その間、横浜国立大学博士課程後期社会人博士課程に在籍して指導を受けた研究を中心にまとめたものであり、この間に多くの方々に大変お世話になりました。本論文は、横浜国立大学大学院工学研究院の友井正男教授のご指導のもとにまとめることが出来たものであり、同教授より賜った懇切なるご指導、ご鞭撻に対して心より謝意を表します。特に、論文をまとめるに当たったの考察に対し深い議論をしていただけたことは、本研究が更なる発展の可能性を示すことが出来た点で深く感謝するものであります。

また、元横浜国立大学大学院工学研究院の飯島孝雄教授より賜った、熱い御指導やご鞭撻、激励に対して深く感謝いたします。同教授のエポキシ樹脂研究の第一線で培われた背景に基づく深い御指導に感謝いたします。さらに、横浜国立大学大学院工学研究院講師、大山俊幸博士の若く柔軟な発想から頂いたご助言、御指導に対しても深く感謝いたします。

本研究の推進に当たって、元横浜ゴム株式会社取締役 平川弘研究本部長、横浜テクノロジー株式会社 岡本和雄社長(元研究本部長)、横浜ゴム株式会社取締役 MB 管掌 溝口徹也(元研究本部長)、横浜ゴム株式会社研究本部研究部 海藤博幸研究部長(現知財部長)には、横浜国立大学博士課程後期博士課程への就学を許可して頂き、数々の御指導、ご助言を頂き感謝いたします。

本研究の遂行に当たっては、横浜ゴム株式会社研究本部 共同研究者である加藤学氏、また、数々の協力を頂いた宮下直士博士、川添真幸博士(Ph.D.)、分析・解析に協力していただいた山口真次氏、小林和男氏、その他多くの分析・解析グループの方々や、横浜国立大学 大学院生の菅原大亮氏および学部4年生の田中潤氏に感謝いたします。

最後に本研究を行なう機会と設備を提供してくださいました、横浜ゴム株式会社の関係各位に深く感謝するとともに、支えてくれた私の家族である妻春美、娘芽生、娘由季に深く感謝する次第であります。

2006年3月 武山秀一