



# 高分子複合材料の構造制御と力学的特性に関する研究

木本, 正樹

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1999-04-23

(Date of Publication)

2013-10-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2337

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3156487>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002337>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

高分子複合材料の構造制御と  
力学的特性に関する研究

平成11年3月

木本 正樹

神戸大学博士論文

高分子複合材料の構造制御と  
力学的特性に関する研究

平成11年3月

木本 正樹



# 高分子複合材料の構造制御と力学的特性に関する研究

緒論	1
第1編 ポリマーアロイの高次構造と力学的特性	
第1章 エポキシ/ポリイミド・アロイにおける相溶性と相構造	9
第2章 エポキシ/ポリイミド・アロイの相構造と破壊靱性	29
第3章 エポキシ/末端反応性ポリイミド・アロイの相構造と破壊靱性	43
第4章 液晶性ポリエステル/ポリカーボネートブレンド物射出成形品の 高次構造と力学的特性	57
第2編 高分子複合材料の構造と力学的特性	
第5章 ホログラフィー干渉法による高分子複合材料の 欠陥検出とポアソン比の測定	75
第6章 ガラス繊維/エポキシ複合材料の曲げ特性および 動力学的性質に及ぼすガラス繊維表面処理の影響	87
第7章 エポキシ/ポリイミド・アロイをマトリックスとする 炭素繊維複合材料における相構造およびその形成過程	105
第8章 エポキシ/ポリイミド・アロイをマトリックスとする 炭素繊維クロス複合材料における相構造と力学的特性	121
総括	143
後記	147
謝辞	151



## 緒論

2種類以上の素材を複合して、単一素材では得られない優れた性能、機能を得ようとする考え方は古くから存在した。土にわらをいれて強化したり、セメントに砂利や砂を加えて強化したコンクリートなどはその一例である。また、動物の骨は、外力に抵抗する方向に配向したコラーゲン繊維の間をリン酸カルシウムなどの無機物が埋めた構造をとっており、木材や竹などいずれも天然に存在する優れた複合材料と考えられている[1]。

高分子系の複合材料としては、ハイインパクト・ポリスチレンやABSの様なポリマーアロイ、および主として熱硬化性樹脂を母材（マトリックス）とする繊維強化複合材料（FRP）がよく知られているが、いずれも、1950年代に入ってから本格的に研究され始めた比較的新しい材料である。高分子複合材料は他の材料と比較して、軽くて強く、断熱性に優れる、などの特徴を有し、樹脂の種類や組み合わせ、強化材の種類、積層構成、含有率などを適切に選択することによって、使用目的に見合った種々の特性（化学的、熱的、力学的性質など）を有する材料を作り出すことができる。高分子複合材料の応用分野が広がるにつれて、より軽量で強度や靱性が高く、信頼性の高い複合材料が求められるようになってきている。複合材料は異種材料の組み合わせであり、もとの素材の特徴を生かして更に優れた特性を得るためには、材料設計や構造物の設計が重要である。材料設計、構造物の設計を行う上で、複合材料の構造と物性の関連性についての知見が必要であり、微細構造や相構造、界面構造などをいかに制御するかがキー・ポイントとなっている。

一方、高分子固体は、弾性的な性質と粘性流体的な性質を合わせ持つ粘弾性体であり、高分子固体の破壊挙動は、変形様式（引張、曲げ、圧縮、せん断など）や変形速度、環境温度などに大きく依存することが知られている。また、分子鎖の配向、結晶化度、絡み合い、架橋密度など、高分子鎖の構造や形態が高分子固体の破壊挙動と密接に関連しており、影響を及ぼすことが知られている[2]。ポリマーアロイやFRPを含めた複合材料の粘弾性や破壊挙動に対して、構成材料の種類や成分比、相構造、層構造、界面構造などがどのように影響を及ぼすかについては、高性能複合材料が開発される過程で、少しずつ明らかになってきているが、多くの課題も残されている。以下では、ポリマーアロイやFRPを含めた高分子複合材料の構造、力学的特性における現状と課題について述べる。

分子量の大きい高分子同士は、本来、溶解しにくいのが、均一に近い混合状態、あるいは相構造制御した状態を作り出し、良好な物性を得ようとする試みは、ABSなどに見られるように、ポリマーアロイの創生期の段階から行われてきた。ポリマーアロイやブロック共重合体など多成分高分子混合系の構造や物性を決定する因子としては、成分の種類、分子量、組成比、分子間相互作用、などがあげられるが、多種多様な高分子の組み合わせについて、構造形成や物性発現の機構を統一的に説明

することは、複雑であり困難である。しかし、最近、相分離や構造固定などの現象を普遍的に説明し、新たな構造形態を生み出すための研究が、少しずつ進歩しつつある。

高分子混合系の中で、相図を示すような組み合わせでは、温度変化などによって、相溶から相分離が起こり、非相溶へと変化して行く。相分離の過程は非平衡状態であり、温度や組成比[3]、高分子特有の粘弾性的な性質[4]が構造形成に影響を及ぼすことがわかっている。非相溶の高分子の組み合わせでも、第三成分を添加した場合、界面での局所的な反応によって、ぬれ性などが変化し、相分離形態が変わることがわかっている[5]。

また、何らかの方法によって、相分離などの非平衡状態の構造を固定し、新たな機能、性能を有する材料を作ろうとする動きもある。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体/ポリイソプレンの混合系において、過酸化物を用いた架橋反応により、相分離の様々な段階で構造の固定が行われている[6]。ブロック共重合体では秩序-無秩序転移を生じるが、A-Bブロック共重合体にAホモポリマーを加えるなど組成を変化させたり、温度変化、溶媒の添加などにより分子間相互作用を変化させる、流動場や温度勾配を印加する、などの方法によって、新たなマイクロ相分離形態が作りだされている[7]。このような進歩はあるが、高分子混合系の構造制御の定量的な取り扱いや、物性との関連性については、ほとんど検討されておらず、今後も個々の現象の実験的な手法による解明が必要と考えられる。

実用的な面では、プラスチックの耐衝撃性を向上させるための研究、開発が古くから行われ、エラストマーを分散させる手法がとられる場合が多い。衝撃特性は、分散エラストマーの粒子径と関連性があると考えられてきたが、ポリアミド/エラストマー系では、衝撃特性を粒子壁間距離で整理すると、粒子径や成分比に関わらず、ある粒子壁間距離以下で急激に衝撃値が向上することが報告された[8]。しかし、他の樹脂系については、同様の報告は見られず、相構造と衝撃特性の関連性がすべて明らかになっているとは言いがたい。

また、エポキシ樹脂を含めた熱硬化性樹脂は、三次元架橋構造をとり、分子鎖が滑りにくいため硬くて脆いという欠点がある。エポキシ樹脂の脆さを改善する方法としては、古くから、1) 樹脂の架橋密度を小さくする、2) 液状ゴムなどエラストマーのブレンド、などが行われているが、1)の方法では耐熱性が低下し、2)の方法では、耐熱性、弾性率の低下などが問題となる場合が多い。また、航空、宇宙分野、電子分野で用いられるエポキシ樹脂の場合、高耐熱性、低吸水性が要求され、架橋密度の高い樹脂を用いる場合が多い。架橋密度が高い樹脂系に液状ゴムをブレンドした場合、エポキシ自体の延性が小さいため、韌性の向上がほとんど見られないことが報告され[9]、新たな強靱化の方法が検討され始めている[10]。

大量のプラスチック製品を成形する場合、熔融させた樹脂をせん断力をかけながら金型内に流し込む射出成形法は、非常に有力な成形方法の一つである。熔融樹脂が金型内部に入ると、金型に接する温度の低い部分から固化し始め、樹脂の内部はゆっくりと冷やされる。従って、射出成形品の外側と内側では結晶化度や配向などが異なり、特有のスキン・コア構造をとることが知られている。しかし、ポリマー

アロイなどの複合材料におけるスキン・コア構造については詳しく調べられているとはいえず[11]、構造と物性の関係についての詳細な検討が必要と思われる。

FRPの力学的特性については、基本的にはマトリックス樹脂と強化繊維との混合則によって説明される。種々のマトリックス樹脂、強化繊維の種類、配向方向や形態（一方向材、クロス材、マット材など）あるいはそれらの組み合わせについて、弾性率などがある程度予測することが可能である。しかしFRP製品の設計上の精度を向上させるため、ポアソン比のようなパラメータが、構成される材料によってどう変わるかを予測する必要性が高まっている。

FRPの力学的特性を向上させるため、マトリックス樹脂、強化繊維の改良が積極的に行われている。樹脂については、上述の様に、エポキシ樹脂や他の熱硬化性樹脂について強靱化が検討されている。しかし、ポリマーアロイ化した樹脂をマトリックスとして用いた場合、FRP中における樹脂の相構造や物性との関係については、あまり検討されていない。繊維含有率や硬化条件などが、FRPマトリックス樹脂の相構造や物性に、どのような影響を与えるかについて検討する必要がある。強化繊維についても、結晶配向の制御や繊維表面の欠陥を減らすことにより、炭素繊維では引張強度が従来3 GPa程度であったものが、5・7GPa程度のもので製品化されている。しかし、樹脂・強化繊維間の接着性が良好でなければ材料設計通りの性能は発揮することができず、事故などにつながる場合もある。

樹脂・強化繊維間の接着性向上については、FRPの創生期から検討されてきた。樹脂とガラス繊維との接着性を上げるため、樹脂の種類に応じた種々のシランカップリング剤が開発され[12]、高分子量のポリシロキサン、ポリオールなどの新しいカップリング剤も開発されている[13]。炭素繊維の表面処理としては、電界陽極酸化により炭素の表面に水酸基やカルボキシル基を導入する方法が用いられるようになり[14]、ピッチ系炭素繊維では繊維表面にフィブリル形状を導入することにより、強度を向上させる方法も検討されている[15]。アラミド繊維についても合成的な手法[16]やレーザーアブレーション[17]などにより官能基を導入する方法が開発され、樹脂との接着性の向上がはかられている。一方、FRPの性能が向上するとともに、高温、高負荷速度下でFRPを使用するような分野が増加し、過酷な環境下での力学特性や破壊形態あるいは、繊維表面処理などの影響について検討する必要性も高まっている。

さらに、成形したFRPにおける樹脂・強化材間の接着性の評価や、気泡、剥離などの欠陥についての予測を行う必要性も高まっている。FRPにおける樹脂・強化材間の接着性や内部の欠陥を精度よく、簡便に評価する方法を開発することは、FRPの力学的特性を研究する上での課題の一つである。

本論文は、上述した様な背景に基づいて、高分子複合材料の力学的な信頼性を向上し、高性能化に寄与するため、ポリマーアロイおよびFRPの構造（相構造、層構造、界面構造、など）と力学的特性の関連性を明らかにすることを目的として行っ

た研究をまとめたものである。

第1編では、エポキシ系ポリマーアロイおよび液晶ポリエステル系ポリマーアロイの高次構造と力学的特性の関連性と制御について検討した。

第1章では、エポキシ樹脂の強靱化を目的として、エポキシ/熱可塑性ポリイミド・ポリマーアロイ硬化物を調製し、エポキシ/ポリイミドの相溶性と相構造の関係について検討した。

第2章ではエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイの相構造と破壊靱性に及ぼす、ポリイミドの添加量、化学構造、分子量、および硬化温度などの関係について検討した。

さらに第3章ではエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイの相構造と破壊靱性に及ぼすポリイミドへの末端反応性基導入の効果および分子量の影響について検討した。

また、第4章ではFRP代替として期待されるサーモトロピック液晶ポリエステルとポリカーボネートとの種々の組成比のブレンド物射出成型品について、スキン、コア構造を含めた高次構造、および熱的、力学的特性の検討を行った。

第2編では、FRPにおける層構造、界面構造、マトリックスの相構造と力学的特性の関連性について検討した。

まず、第5章では光の波長程度に小さい変位を検出可能なホログラフィー干渉法に着目し、FRPの欠陥の検出限界について検討した。また、ホログラフィー法を用いて、FRPのポアソン比を測定し、強化繊維の配向角、強化繊維の種類、積層構成などとの関係について検討した。

次に、第6章では種々の温度、歪み速度下での曲げ試験および動的粘弾性測定により、ガラス繊維クロスエポキシFRPの曲げ強度、歪み率、曲げ破壊後の形態に及ぼすガラス表面処理の影響について検討した。

また、第7章では第1編第1、2、3章において検討したエポキシ/ポリイミドポリマーアロイを炭素繊維短繊維複合材料のマトリックス樹脂として用い、マトリックス樹脂の相構造およびその形成過程に及ぼす炭素繊維含有率、硬化温度、ポリイミドの分子量の影響について検討した。

さらに第8章ではエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを炭素繊維長繊維クロス複合材料のマトリックス樹脂として用い、マトリックス樹脂の相構造および複合材料の力学的特性に及ぼす、硬化温度、硬化剤の影響について検討した。

以上のように、一連の研究は高分子複合材料の高性能化を図る上で重要な問題である、構造と力学的特性の関連性およびその制御について基礎的な知見を与えるものである。その結果を「高分子複合材料の構造制御と力学的特性に関する研究」という題目のもとにまとめ、ここに報告する。

#### 参考文献

- [1] 植村益次、河合弘迪、牧広、渡辺治編、現代化学増刊8「新しい複合材料と先端

- 技術」 p3 (1986) 東京化学同人 (東京) .
- [2] 「高分子と複合材料の力学的性質」 L.E.Nielsen 著、小野木重治訳 p157 (1982) 化学同人 (京都).
- [3] 「ポリマーアロイ 基礎と応用 第2版」 高分子学会編、p104 (1993) 東京化学同人 (東京) .
- [4] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 787 (1996). 田中肇、高分子学会年次大会要旨集, 46, 70 (1997).
- [5] 堀内伸、表面, 36, 129 (1998).
- [6] H.Jinnai, H.Hasegawa, T.Hashimoto, R.M.Briber and C.C.Han, *Macromolecules*, 26, 182 (1993).
- [7] 橋本竹治、君島康太郎、船木克典、堤聖晴、創造科学技術推進事業 '97研究報告会 (大阪) 講演要旨集 pp.1-31.
- [8] S.Wu, *J.Appl.Polym. Sci.*, 35, 549 (1988).
- [9] R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 24, 2571 (1989).
- [10] C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, 24, 639 (1983).
- [11] 「ポリマーアロイ 基礎と応用 第2版」 高分子学会編、p329 (1993) 東京化学同人 (東京) .
- [12] 中西洋一郎、幾田信生、材料、45, 1307 (1996).
- [13] 中條 澄、工業材料、46, (6), 24 (1998).
- [14] 浅井肇、杉浦直樹、繊維学会誌, 51, 461 (1995).
- [15] 押田京一、小木曾慶治、遠藤守信、稲垣道夫、炭素, 169, 207 (1996).
- [16] 井出文雄 著「界面制御と複合材料の設計」 p134 (1995) シグマ出版 (東京) .
- [17] 渡邊博佐、山本雅英、第6回ポリマー材料フォーラム要旨集、p215 (1997).



# 第1編

## ポリマーアロイの高次構造 と力学的特性



# 第1章

## エポキシ/ポリイミド・アロイにおける相溶性と相構造

### 1. 緒言

近年、合成高分子材料は従来の汎用目的の用途に加えて、機械部品、電気、電子部品、自動車、航空機、光学材料など様々な構造部材や機能性材料として利用されるようになり、より高性能、高機能の材料の開発が期待されている。一方、新規な高分子材料の開発が困難になりつつあり、既存の2成分以上の高分子を複合化し、新規素材として利用する考え方が指向された。複数の高分子を混合しただけでは、物性に差があるため種々の問題を生じる。“ポリマーアロイ”は、複数の高分子を何らかの方法で構造制御し、高性能、高機能化を図った高分子材料である。第1編では、エポキシ樹脂系あるいは液晶ポリマー系ポリマーアロイについて、高次構造と力学的特性の関係について検討した結果を報告する。

エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ結合を2つ以上有し、分子量が数百～数千程度のオリゴマーの総称である。エポキシ樹脂を単独で用いることは無く、アミン類、酸無水物、ノボラック型フェノール樹脂等の硬化剤を添加して用いる、熱硬化性樹脂である。

エポキシ樹脂は、オリゴマーおよび硬化剤の種類が多く、使用目的や用途に応じた樹脂を選択しやすい。また液状あるいは半固形で扱いやすく、接着性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性に優れている。このような特徴からエポキシ樹脂は、接着剤、塗料、複合材料用マトリックス樹脂、電気部品、など広範な用途に利用されている。

一方、エポキシ樹脂を含めた熱硬化性樹脂は、三次元架橋構造をとり、分子鎖が滑りにくい。このため、力学的性質としては、硬くて脆く、せん断強度は高いが、剥離強度、衝撃強度が低く、熱衝撃によるクラックを生じやすいといった欠点がある。航空機の構造材料や半導体封止剤など応用分野が広がるにつれて、樹脂に要求される性能も高度化しており、より耐熱性に優れ、しかも強靱なエポキシ樹脂が必要とされている。

強靱化を目的としたエポキシ樹脂の改質方法としては、古くから1) エポキシ樹脂オリゴマーの架橋点間分子量を上げたり、可塑剤により可塑化させるなどの方法で架橋密度を低下させたり[1]、2) 液状ゴムなどエラストマーのブレンド[2-4]、などが検討されている。1)の方法では耐熱性が低下し、2)の方法では、耐熱性、弾性率の低下などが問題となる場合が多い。

そこで、最近、ポリエーテルスルホン (PES) などのエンジニアリングプラスチック[5]や耐熱性樹脂オリゴマー [6] を混合する方法が検討され始めている。しかし、これらの混合系についての相溶性、相分離構造と力学的特性の関係については十分研究されているとは言いがたい。

一方、液状ゴム [7] や PES [8] を混合したエポキシ樹脂の硬化時における相分離構造の形成について研究されているが、構造の形成と力学特性などとの関係については十分理解されていない。

本章では、エポキシ樹脂の強靱化を目的として、エポキシ樹脂オリゴマーに熱可塑性ポリイミドを混合し、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相溶性と相構造、およびそれらの関連性と相構造制御について検討した [9]。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

エポキシ樹脂オリゴマーとしては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA; エピコート # 828, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $190 \pm 5$ )、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM; エピコート # 604, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $120 \pm 10$ )、フェノールノボラック型エポキシ (GEPN; エピコート # 152, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $175 \pm 3$ )、およびN,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミン (TGMXDA; テトラッド X、三菱化学製エポキシ当量  $102 \pm 6$ )の4種類を用いた。硬化剤としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM; 東京化成工業製) または 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS; 東京化成工業製) を精製せずに用いた。エポキシ樹脂オリゴマーに対して化学当量の硬化剤を用いた (エポキシ樹脂オリゴマーと硬化剤の混合比および標準的な硬化条件を table.1 に記す)。ポリイミドとしては、ポリエーテルイミド (PEI; Ultem 1000, GE プラスチック製、 $M_n=12000$ ,  $M_w=30000$ ,  $M_w/M_n=2.5$ )、および分子量分布の異なるポリスルホンエーテルイミド (PSIL (S-63L;  $M_n=16700$ ,  $M_w=35500$ ) および PSIH (S-63H;  $M_n=29000$ ,  $M_w=63000$ 、いずれも新日本理化学) の合計3種類を用いた。いずれのポリイミドも末端あるいは側鎖に反応性基を含まないものである。これらの化合物の構造式を以下に記す。

Table 1 Preparation and curing conditions of epoxy resin

epoxy origomer(phr)		curing reagents(phr)		curing conditions
DGEBA	100	DDM	26	130°C2h + 150°C3h
DGEBA	100	DDS	33	160°C6h + 200°C3h
TGDDM	100	DDS	52	160°C2h + 200°C3h
GEPN	100	DDS	35	160°C20h
TGMXDA	100	DDS	61	160°C4h + 200°C3h



エポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤混合系およびポリイミド混合エポキシ樹脂の調製手順を Fig.1 に示した。エポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤混合系の場合、所定量のエポキシ樹脂オリゴマーをビーカーに入れ、オイルバス中で加熱（DDMの場合80℃程度、DDSの場合110℃程度）しながら硬化剤を徐々に加えて溶かし、シリコン樹脂製の型に注型後、80℃程度で減圧脱泡した後、所定温度の硬化炉中で硬化させた。ポリイミド混合エポキシ樹脂の調製は、所定量のポリイミドをジクロロメタンに溶解させ（約20wt%溶液）、これにエポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤混合物を溶解させて、溶液をシリコン樹脂製の型に注型した。溶媒を減圧下で蒸発、回収し、80℃程度で減圧脱泡した後、所定温度の硬化炉中で硬化させた。

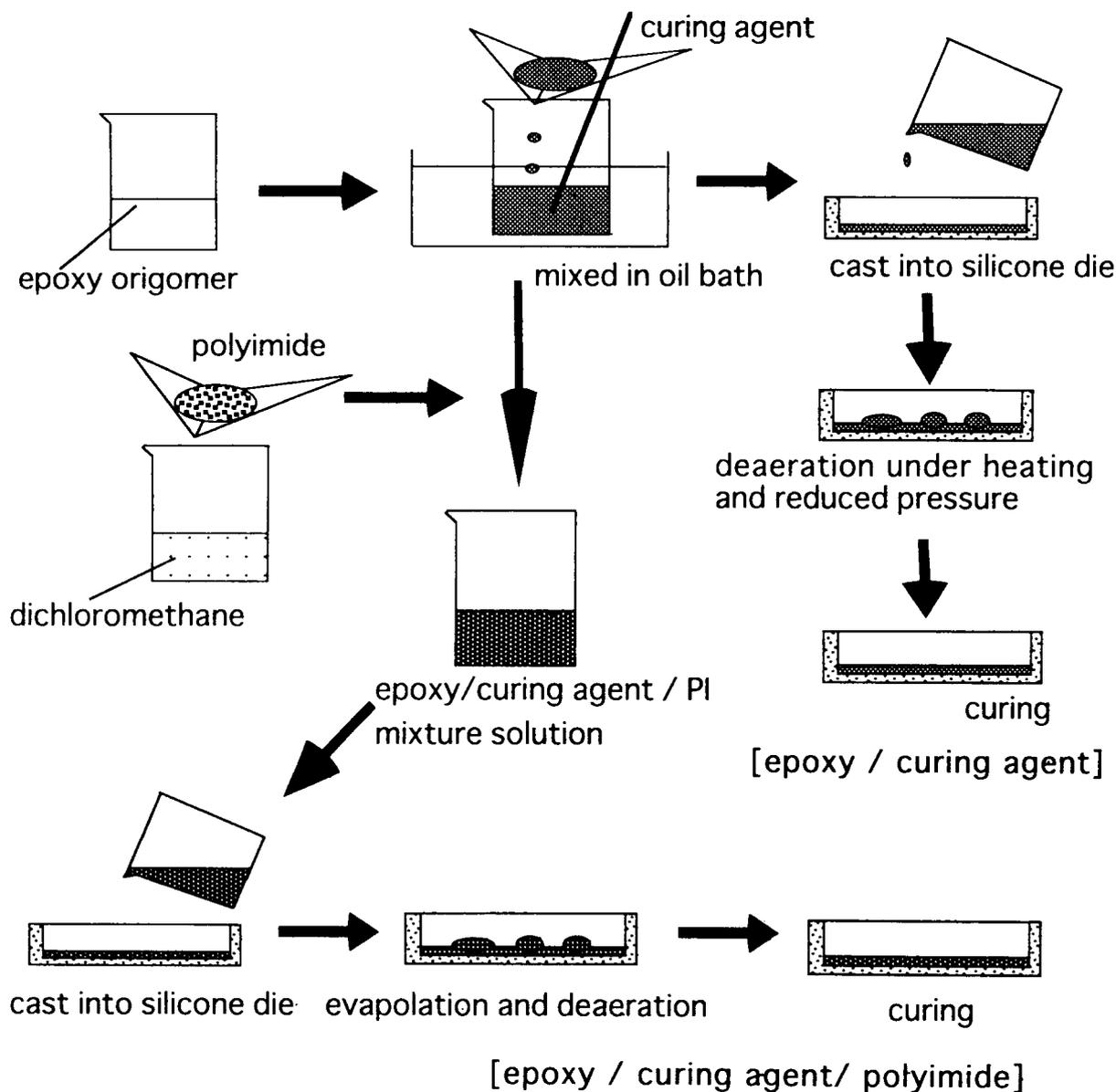


Fig. 1 Preparation and curing of epoxy /curing agent and epoxy/curing agent / polyimide samples.

## 2.2 測定方法

相図の作製は以下のような方法により行った。種々の重量比のエポキシ樹脂オリゴマー/ポリイミド混合物をシャーレ中に調製し、一定温度の恒温槽中に2時間以上放置して、各試料が曇っているかどうか、目視により判断した。透明と判断した場合、恒温槽の温度を5℃ずつ下げて、観察を繰り返した。試料が透明から曇る境目の温度(曇点)をバイノーダルラインとした。

硬化物の動的粘弾性は、セイコーインスツルメンツ製SDM-5600粘弾性スペクトロメータを用いて、周波数10Hz、昇温速度2℃/min、曲げモードにて測定した。

平滑な破断面の作製方法をFig.2に示す。硬化物から20mm x 10mm程度の大きさの試料を切り出し、予め切り欠きを入れた後、液体窒素中で十分冷やし、ハンマーとカッターナイフを用いて、室温において試料を切り欠き部分からすばやく破断し、平滑な破断面を作製した。必要な場合には得られた破断面をジクロロメタンによりエッチングした。破断面の観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

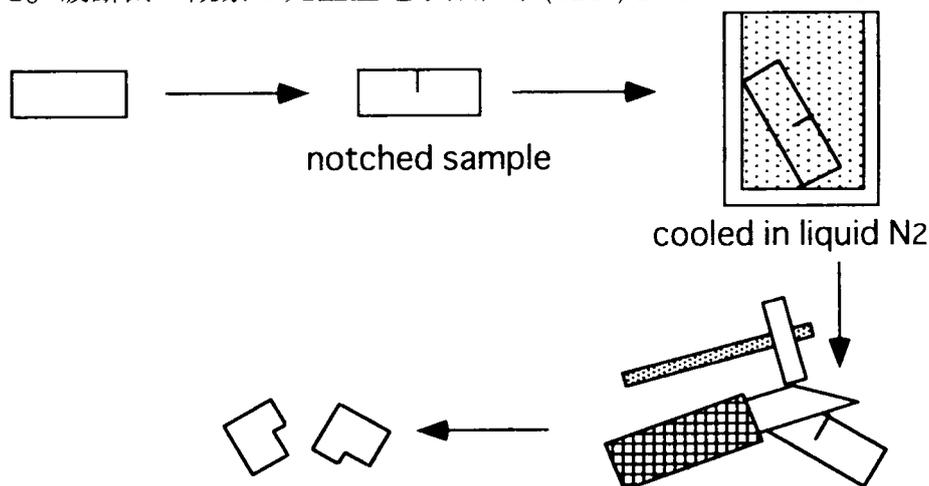


Fig. 2 Preparation of flat surface for cured samples.

## 3. 結果と考察

### 3.1 エポキシ樹脂オリゴマー/ポリイミド混合系の相図

DGEBA/PEI二成分混合物について曇点測定の結果をFig.3に示す。○の場合は相溶、●の場合は非相溶を示し、境界をバイノーダルラインとして、太線で示した。またDSCにより、PEIおよびDGEBAについてガラス転移温度(Tg)を測定し、得られた結果より、Foxの式

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (1)$$

を用いて各重量分率におけるTgを計算により求め、Fig.3に記した(実線)。ここでTg<sub>1</sub>, Tg<sub>2</sub>は成分1,2のTg(絶対温度)であり、w<sub>1</sub>, w<sub>2</sub>は成分1,2の重量分率である。同様の方法により得られたバイノーダルラインおよびTgの組成依存性をFig.4,5に示す。

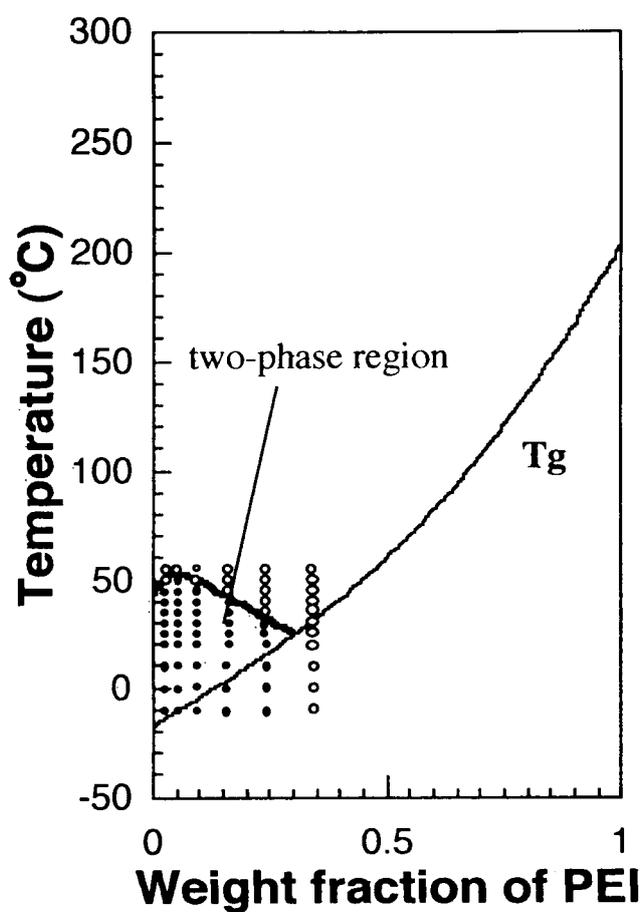


Fig. 3 Binodal line and Tg obtained for DGEBA/PEI mixture. ○; miscible, ●; immiscible; — binodal line, - - Tg.

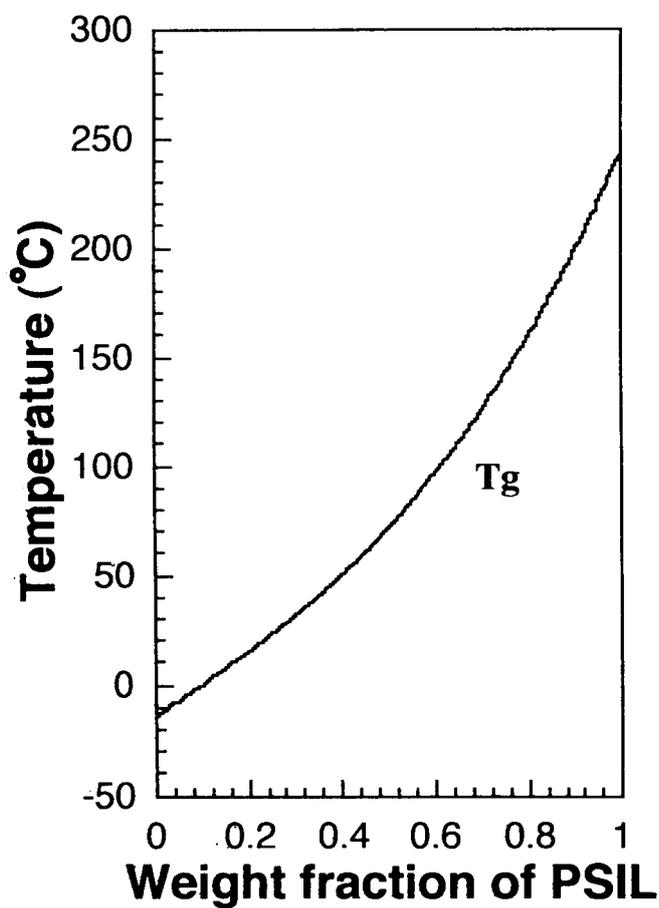


Fig. 4 Binodal line and Tg obtained for DGEBA/PSIL mixture.

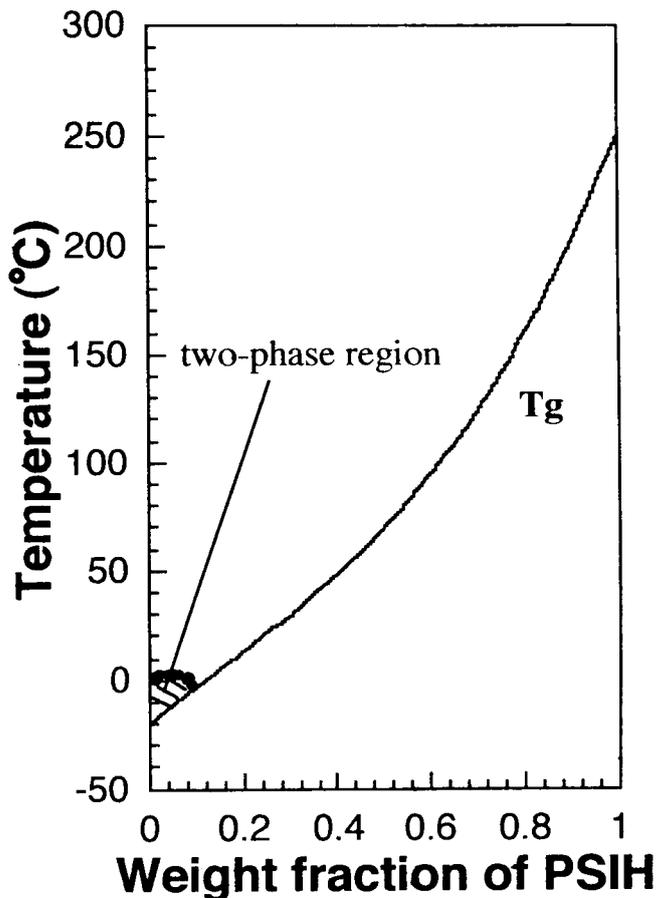


Fig. 5 Binodal line and Tg obtained for DGEBA/PSIH mixture. —; binodal line, - -; Tg.

(斜線部分は非相溶領域を示す)。

DGEBA/PEI および DGEBA/PSIH では、バイノーダルラインは上に凸の上限臨界相溶 (UCST) 型相図を示し、DGEBA/PSIH の方が相溶領域が広いことがわかった。DGEBA/PSIL では測定範囲内(-10 ~ 200℃)で完全相溶であった。

DGEBA/PSIH および DGEBA/PSIL は、DGEBA/PEI に比べて相溶性が良好であったが、これはポリイミドの化学構造が関係しているものと考えられる。DGEBA/PSIH と DGEBA/PSIL では相溶領域の広さが異なったが、これはポリイミドの分子量が異なることが影響しているものと考えられる。

TGDDM, GEPN, TGMXDA と PSIL, PSIH の組み合わせ (合計 6 種類) についても曇点観察を行ったが、測定した範囲では、いずれも完全相溶であった。TGDDM, GEPN, TGMXDA は DGEBA と分子量が同程度であり、PSIL, PSIH との相溶性が良く、非相溶領域が Tg 以下で測定ができないものと考えられる。

硬化剤を含んだ三成分系の相図は、相図の測定中に硬化反応が進行するため、測定ができなかった。

硬化剤を含んだ三成分系を相溶温度領域において硬化させた場合、硬化初期では透明であったが、硬化が進むと相分離がおこり不透明になった。

DGEBA/DDM/ポリエーテルスルホンなどの系では、硬化時における相分離について以下のように考えられている [8]。硬化初期において混合系は相溶であるが、硬化反

応の進行にともなってエポキシ樹脂オリゴマーの分子量が増大し、相図が移動して、硬化温度域が相溶→非相溶に変化し、スピノーダル分解を経て相分離が生じる。また、硬化により系のT<sub>g</sub>は高くなり、硬化のある段階で相分離構造が固定される。相図の移動と硬化反応の競争反応で相分離構造が決まると考えられている。今回の系についても同様の状況が起こっているものと考えられる。

硬化時に相図が移動し、ある時点で相構造が固定されることから、硬化前のエポキシ樹脂オリゴマー/ポリイミド混合系の相溶性が、硬化物の相構造に影響を及ぼすものと考えられる。硬化前の相溶性と硬化物のモルホロジーの関係については、後述する。

### 3.2 硬化物の動的粘弾性

20wt%のポリイミドを混合したDGEBA/DDS硬化物について、いくつかの硬化条件で硬化させたサンプルを粘弾性測定し、得られたtan  $\delta$ の温度依存性をFig.6-8に示す。また単独のDGEBA/DDS、PEI、PSIL、およびPSIHについてのtan  $\delta$ の温度依存性をFig.9に示す。

Fig.6-8において、160℃2時間の硬化を行った段階では、tan  $\delta$ の温度分散曲線は、2つの明確なピークあるいはショルダーを示した。低温側はエポキシリッチ相のT<sub>g</sub>に基づくピークであり、高温側はポリイミドリッチ相のT<sub>g</sub>に基づくピークと帰属される。

Fig.6-8において、160℃2時間硬化時点でのエポキシリッチ相のT<sub>g</sub>は、151.2℃(DGEBA/DDS/PEI)、171.1℃(DGEBA/DDS/PSIL)、162.7℃(DGEBA/DDS/PSIH)であった。エポキシリッチ相のT<sub>g</sub>は硬化度の相違によって変化するが、DGEBA/DDS/ポリイミド20wt%混合系の硬化反応速度は、混合したポリイミドが異なってもほとんど同程度であることがわかっている。したがって、Fig.6-8における160℃2時間硬化時点でのT<sub>g</sub>の違いは、エポキシ相とポリイミド相の相溶性の違いに基づくものと考えられる。すなわち、相溶性が高いほど、エポキシリッチ相とポリイミドリッチ相のT<sub>g</sub>の差は小さくなり、エポキシリッチ相のT<sub>g</sub>は高い値を示す。またポリイミドリッチ相のtan  $\delta$ ピークの高さは、PSIL混合系(Fig.7)で最も小さくなっている。これはPSILの多くがエポキシリッチ相に溶解しているためと考えられる。以上の結果から、エポキシ相との相溶性は、PSIL混合系が最も良好であると考えられる。

硬化の初期においてポリイミドリッチ相のT<sub>g</sub>はかなり低くなっているが、これはポリイミドリッチ相に、十分硬化していないエポキシが溶解込み、可塑剤のような役割を果たしているためと考えられる。

後硬化による架橋反応は、エポキシリッチ相およびポリイミドリッチ相の両方で進行し、硬化が進むにつれてtan  $\delta$ のピーク温度は高温側にシフトしている。ポリイミドリッチ相にはエポキシ成分が一部溶解込み、エポキシリッチ相にはポリイミド成分が一部溶解込みであり、単一成分のT<sub>g</sub>も比較的近い(Fig.9)、後硬化後におけるそれぞれの相のピークは明確ではなくなっている。

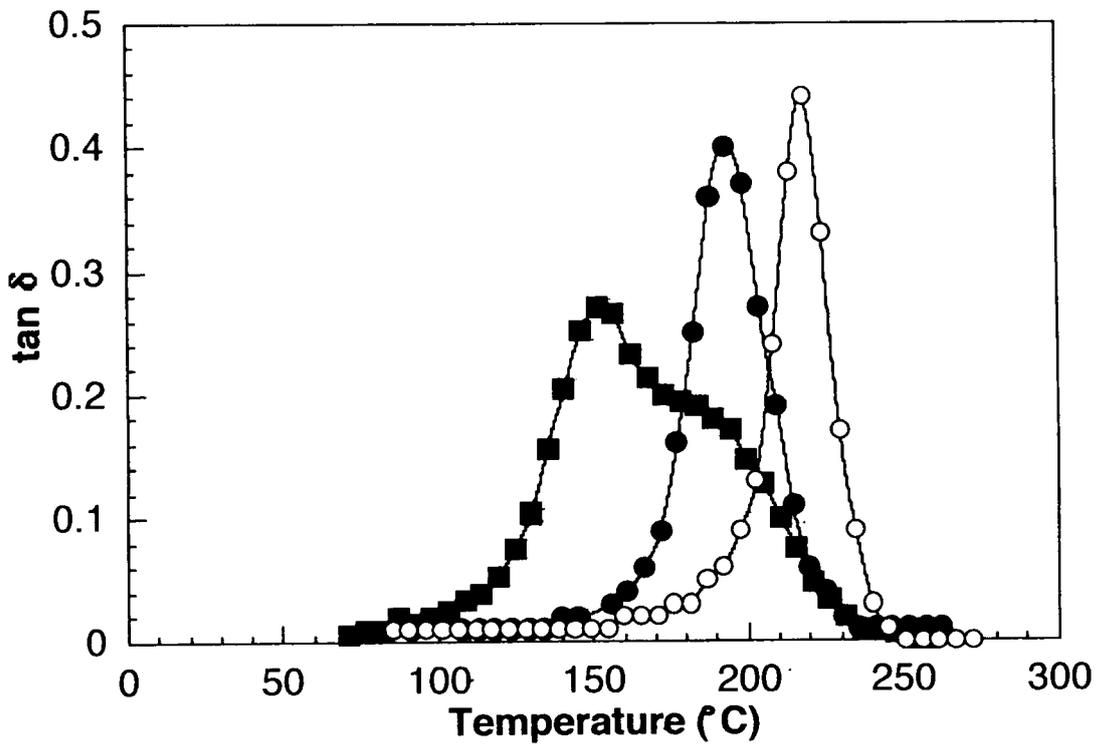


Fig. 6 Effect of curing time and after curing on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS/PEI 20wt%, ■ 160°C 2h, ● 160°C 6h, ○ 160°C 6h+ 200°C 3h.

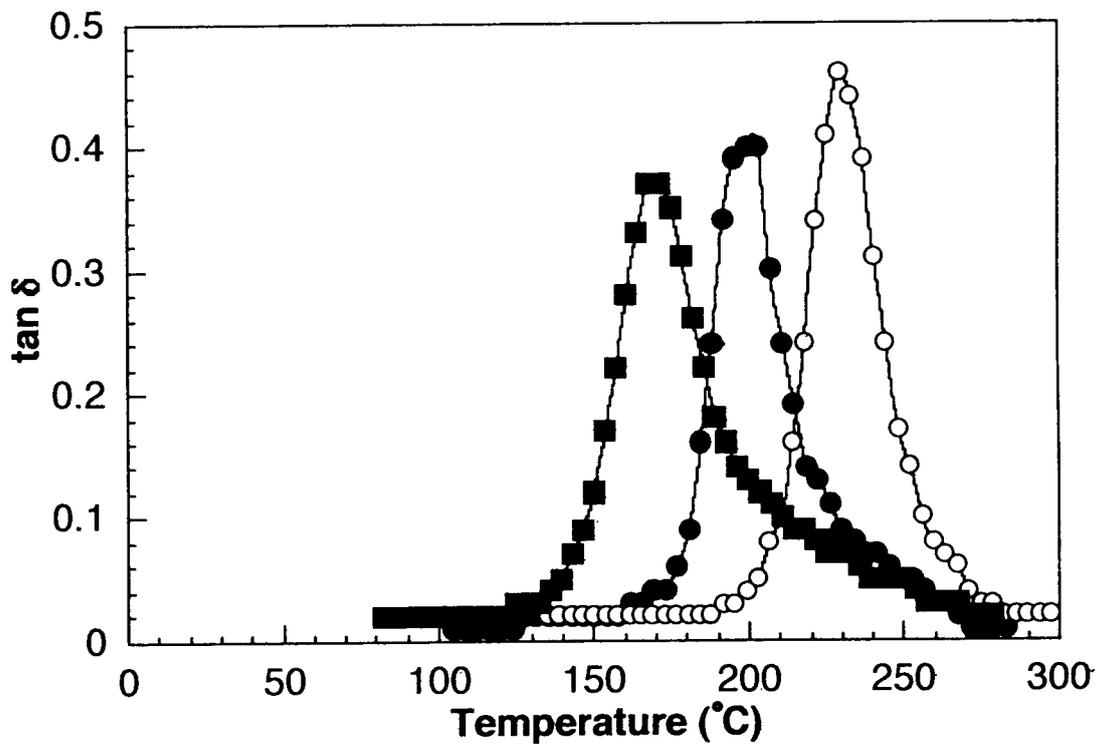


Fig. 7 Effect of curing time and after curing on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS / PSIL 20wt%, meaning of the symbols were the same as in Fig. 6.

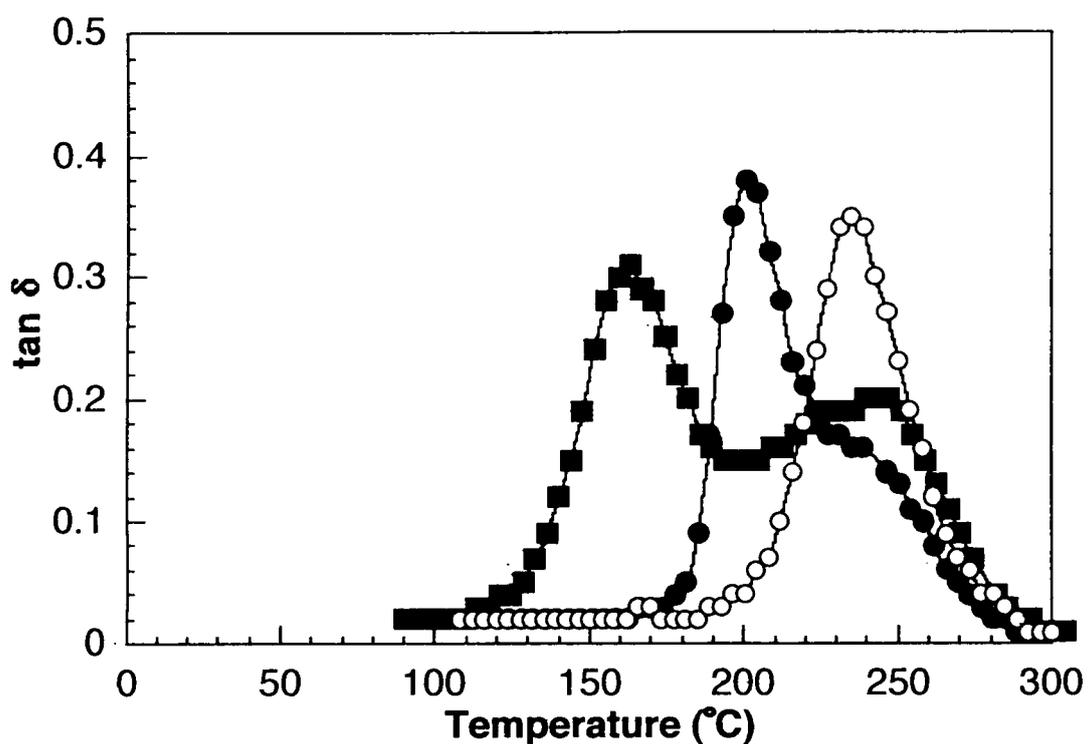


Fig. 8 Effect of curing time and after curing on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS/PSIH 20wt%, meaning of the symbols were the same as in Fig. 6.

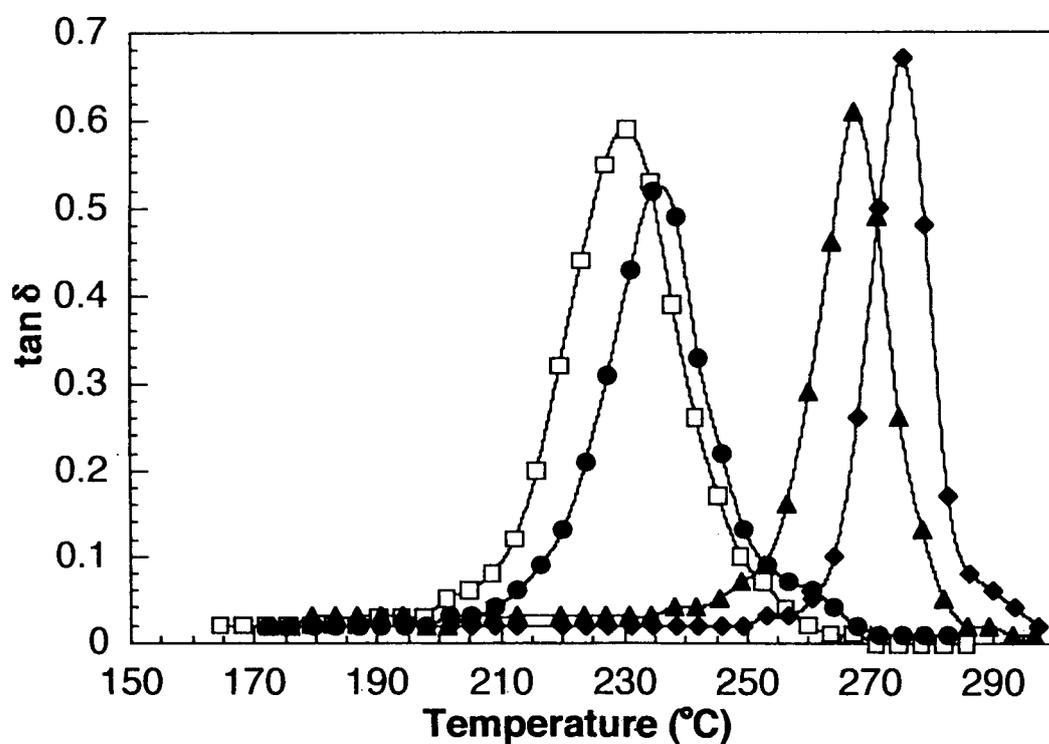


Fig. 9  $\tan \delta$  curves of pure components,  $\square$  DGEBA/DDS, cured at 160°C 6h + 200°C 3h,  $\bullet$  PEI,  $\blacktriangle$  PSIL,  $\blacklozenge$  PSIH.

後硬化させたDGEBA/DDS/PSIL20wt%混合系およびDGEBA/DDS/PSIH20wt%混合系について粘弾性測定を行い、 $\tan \delta$ の温度依存性に及ぼす初期硬化温度の影響を検討した結果がFig.10, 11である。(後硬化させたDGEBA/DDS/PEI20wt%については、Fig.6に示した様に $\tan \delta$ の温度依存性は単一のピークを示し、初期硬化温度の違いによる差も認められなかった。これは、Fig.9中に示したように、DGEBA/DDSとPEIの $T_g$ が近接しており、各ピークの分離が困難であるためと考えられる。) Fig.10, 11において、260-270℃付近に認められるポリイミドリッチ相の $T_g$ に基づくショルダーは、初期硬化温度が高いほど明瞭になっている。初期硬化温度の異なるDGEBA/DDM/PEI硬化物についても同様の結果が得られている。上述したように、 $T_g$ ピークの高さあるいは $T_g$ ピークの分離は、相分離した二相におけるポリイミド濃度の差を反映している。Fig.10, 11の結果から、相分離した二相におけるポリイミド濃度の差は、初期硬化温度が高いほど、より大きいと考えられる。

初期硬化温度が異なる系について、相分離のしかたの相違をモデル的に示したものがFig.12である。一定温度において硬化を進める場合、初期段階では硬化温度は相溶領域内にあるが、反応が進むとエポキシの分子量が増大し、バイノーダル線が上昇して、相分離が生じ、さらにエポキシのゲル化によって構造が固定される。硬化反応と相分離の温度依存性を比較すると、相分離の方がより温度に依存しやすく、バイノーダル線は、初期硬化温度が高い場合の方が硬化温度が低い場合よりも、より上昇しやすい。すなわち、初期硬化温度が高い場合、深いquenchの状態では構造固定され、相分離した二相におけるポリイミド濃度の差は大きいと考えられる。一方、初期硬化温度が低い場合、バイノーダル線はさほど上昇せず、浅いquenchの状態では構造固定され、相分離した二相におけるポリイミド濃度の差は高温で硬化した場合よりも小さいと考えられる。

### 3.3 硬化樹脂の相分離構造

#### 3.3.1 ポリイミドの添加量、化学構造、分子量分布の影響

Fig.13-15に、DGEBA/DDS/ポリイミド硬化物の破断面SEM像の一例を示した。試料の相構造は、後硬化の前後で変化しなかったことを確認している。すなわち、試料の相構造は初期硬化の段階で決まり、構造が固定されていると考えられる。また、破断面をジクロロメタンでエッチングすると、ポリイミドだけが溶出し、エポキシリッチ相だけが残るため、エッチング処理後SEM観察することにより、相の成分を確認することができた。Fig.13-15において黒っぽく見える部分はエポキシリッチ相、白っぽく見える部分はポリイミドリッチ相であることがわかっている。

Fig.13-15では、試料はいずれも同じ硬化条件で硬化しており、SEM像に及ぼすポリイミドの添加量の影響、および添加したポリイミドの種類あるいは分子量分布の影響を検討したものである。Fig.13-15のSEM像は次のように分類することができる。

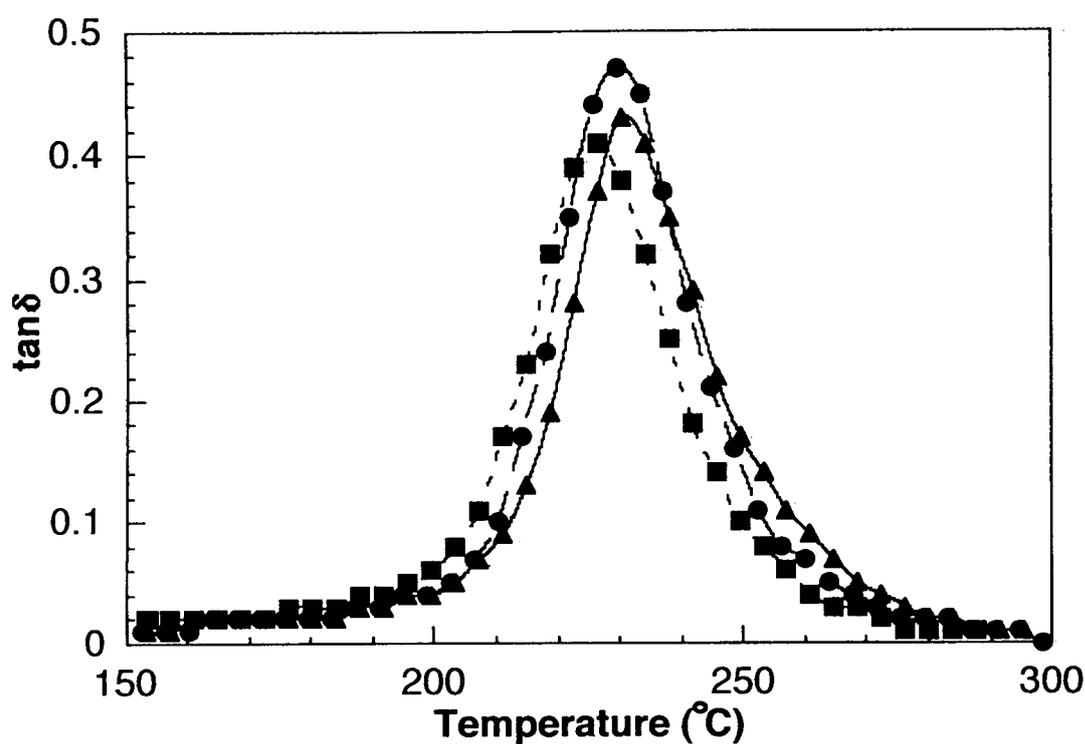


Fig. 10 Effect of initial curing temperature on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS/PSIL 20wt%, cure conditions

■ 130°C 12h + 200°C 3h, ● 160°C 6h + 200°C 3h, ▲ 200°C 6h.

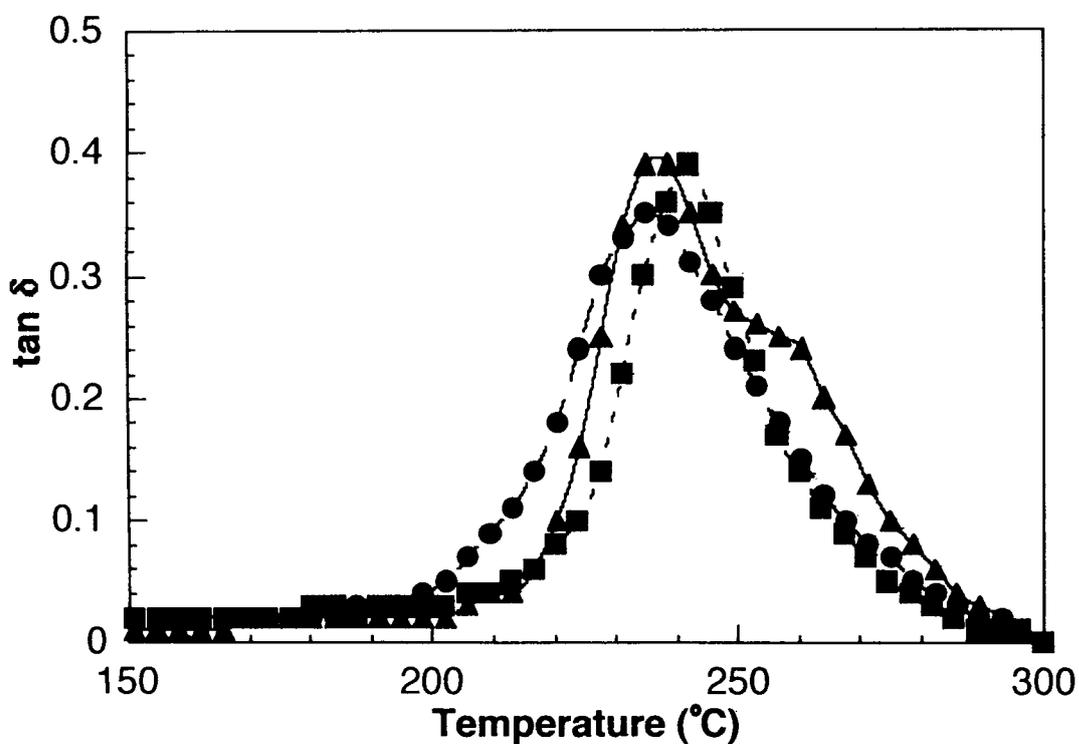


Fig. 11 Effect of initial curing temperature on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS/PSIH 20wt%, meaning of the symbols were the same as in Fig.10.

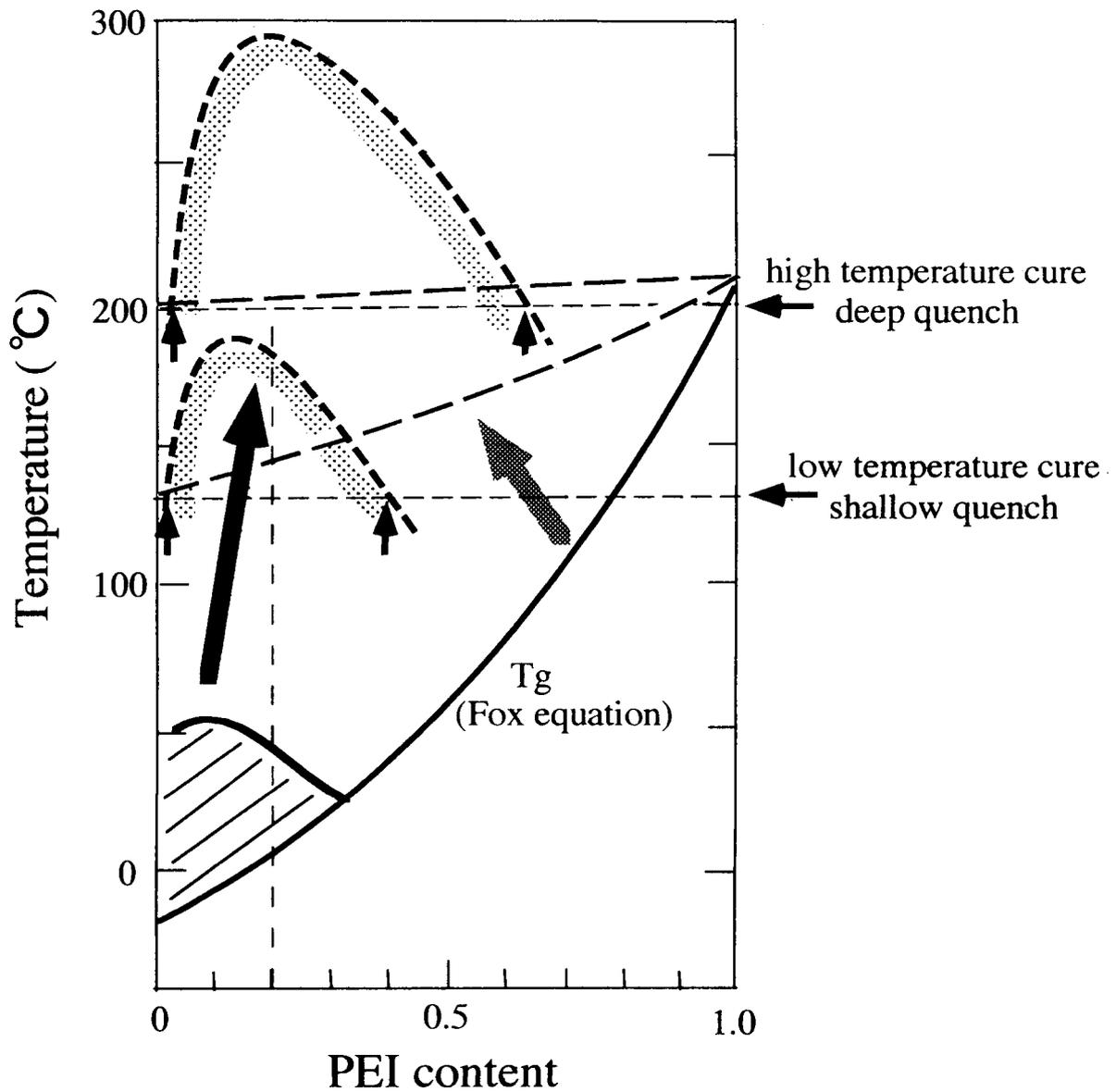


Fig.12 Schematic representation of the variation of phase diagram and T<sub>g</sub> with curing.

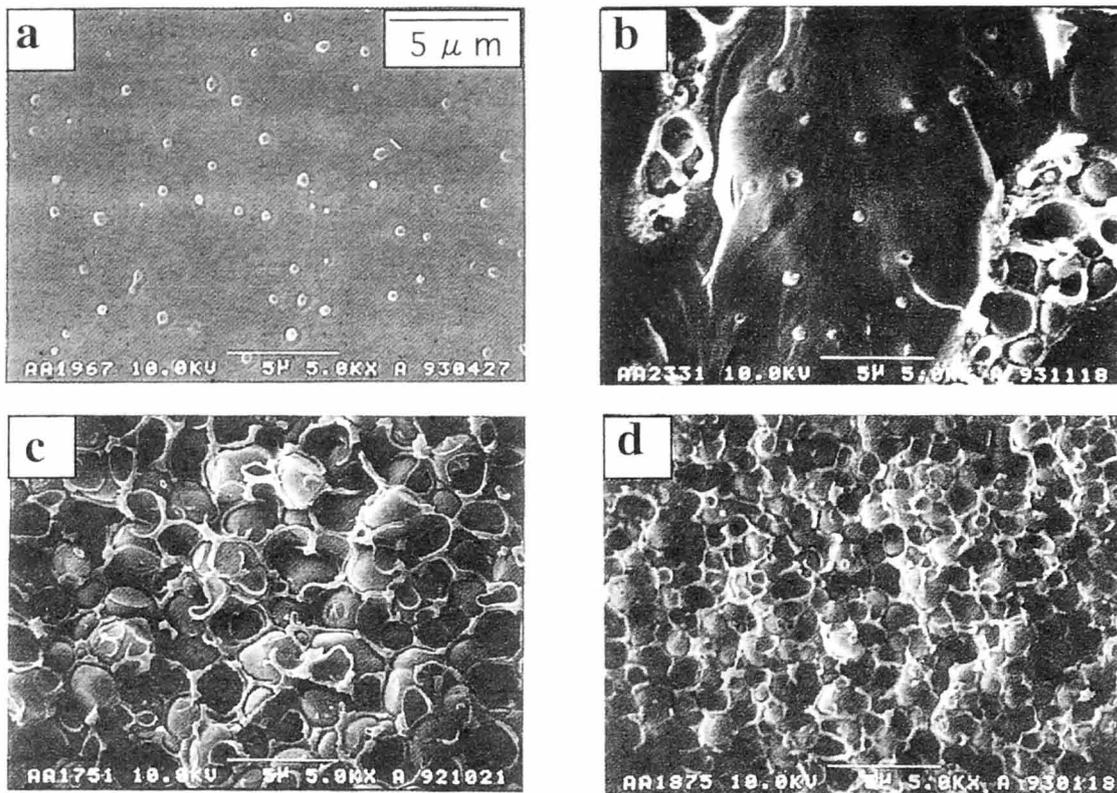


Fig. 13 Scanning electron micrographs of cured DGEBA/DDS/PEI, PEI content was (a)7wt%, (b)14wt%, (c)20wt%, (d)27wt%, cure condition; 160°C 6h + 200°C 3h.

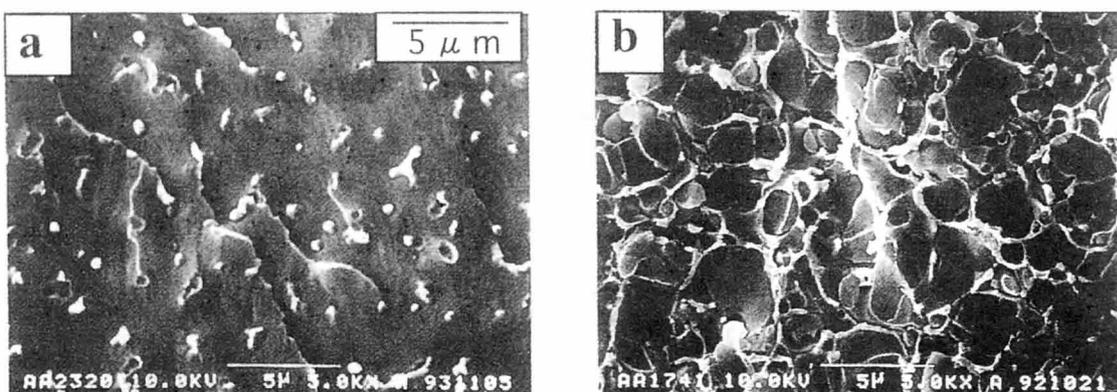


Fig. 14 Scanning electron micrographs of cured DGEBA/DDS/PSIL, PSIL content was (a)14wt%, (b)20wt%, cure condition was the same as in Fig.13.

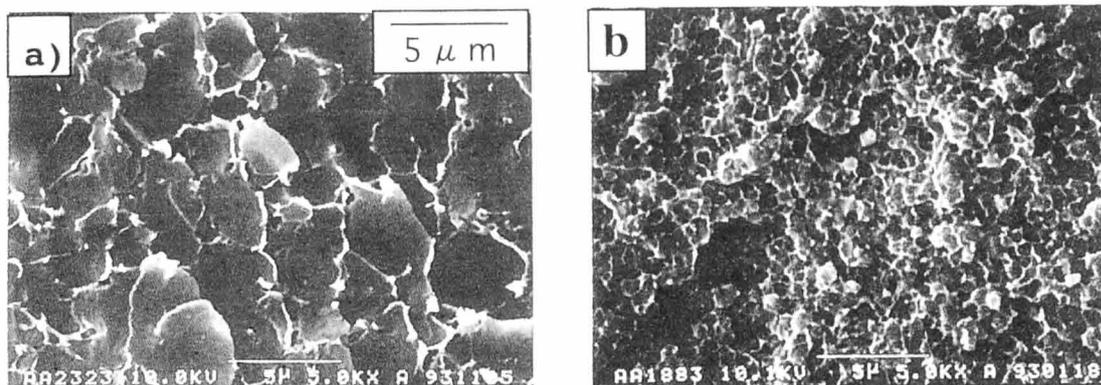


Fig. 15 Scanning electron micrographs of cured DGEBA/DDS/PSIH, PSIH content was (a)14wt%, (b)20wt%, cure condition was the same as in Fig.13.

(1) ポリイミド7wt%添加系のすべて（たとえばFig.13a）、およびPSIL14wt%添加系（Fig.14a）では、エポキシリッチ相連続相中に1-2  $\mu$  m程度のポリイミドリッチドメインを含む、いわゆる海島構造をとっている。

(2) PEI20および27wt%添加系（Fig.13c, 13d）、PSIH20wt%添加系（Fig.15b）、PSIL27wt%添加系では相が逆転しており、ポリイミドリッチ連続相中にエポキシリッチ相ドメインが含まれている（逆海島構造）。エポキシリッチ相ドメインはほぼ均一な大きさになっている。

(3) PEI14wt%添加系（Fig.13b）では、エポキシリッチ相が連続相になっている部分と、PEIリッチ相が連続相になっている部分とが混在している。

(4) PSIL20wt%添加系（Fig.14b）およびPSIH14wt%添加系（Fig.15a）では、エポキシリッチ相が球形ではなく、不定形で、大きさも均一ではない。エポキシリッチ相とポリイミドリッチ相とがいずれも連続相（共連続相構造）になっているものと考えられる。

Fig.13-15の結果から、相の転換はポリイミドの添加率が14-20wt%程度で生じているものと考えられ、上記の（3）および（4）の相構造は、（1）から（2）に転換する際の間時的な状態と考えられる。

(2)の様にほぼ均一なエポキシリッチドメインの生成機構としては、物理的性質の異なる二つの相（高分子絡み合い相と液体相）に相分離することによる粘弾性効果に基づくとする説[10]が有力である。ポリスチレン(PS) / ポリビニルメチルエーテル(PVME)のようなガラス転移温度が大きく異なる系では、相分離初期に粗大化がみられない凍結状態が現れた後、よりやわらかい相であるPVMEリッチ相が穴として出現し（スポンジ状構造）、ドメイン形状は界面張力で決まる。高分子特有の粘弾性効果が相分離に影響を与えられていると考えられている。エポキシ/ポリイミド混合系では、相溶の状態から、液状のエポキシリッチ相と粘度の高いポリイミドリッチ相とに相分離することによる粘弾性相分離が生じ、硬化によって構造が固定される

ものと考えられる。

粘弾性相分離の機構が提案される以前は、以下のような説もあった。エポキシ樹脂オリゴマーの硬化が進むと、分子量増大によってバイノーダル線が移動し、試料の硬化温度、組成域は、相溶領域→非相溶領域に突入し、スピノーダル分解を経て反応誘起型相分離が起こる。スピノーダル分解したエポキシリッチ相は架橋反応と界面張力によって球状の形態に変化し、硬化によって系のT<sub>g</sub>は高くなり、硬化のある段階で構造が固定される、とする説である[8]。エポキシ/ポリイミド硬化物において、エポキシリッチ相が球状で均一な大きさを示すのは、ポリイミド添加量が20wt%程度以上の場合であり、スピノーダル分解と架橋反応だけでは説明しにくい。一方、Fig.10-12において示したように、初期硬化温度の相違によって、エポキシリッチ相とポリイミドリッチ相とのポリイミド濃度の差が異なることから、相分離と硬化反応の競争、相構造の固定については後者の説の関与が考えられる。

硬化時に相図が移動し、ある時点で相構造が固定されることから、硬化前のエポキシ樹脂オリゴマー/ポリイミドの相溶性が、硬化物の相構造に影響を及ぼすものと考えられる。

Fig.3-5において示したように、DGEBA/PSIL (Fig. 4) については、他のDGEBA/ポリイミド混合系にくらべて相溶域が広がっている。また、破断面SEM像の結果から、Fig.14aではPSILを14wt%添加した系でもエポキシ海、PSIL島の海島構造が認められたが、他のDGEBA/ポリイミド混合系では、ポリイミド7wt%添加した場合にだけ海島構造が見られた。また、他のDGEBA/ポリイミド混合系ではポリイミド20wt%添加した場合、ポリイミド海、エポキシ島の逆海島構造であるが、PSILを20wt%添加したFig.14bでは、共連続相構造をとっている。PSIL混合系では他のポリイミドにくらべて、PSILの多くがエポキシリッチ相に溶け込んでいるものと考えられ、エポキシ架橋がかなり進んだ段階で相分離が生じるものと考えられる。これらの結果はFig.3-5および6-8において得られた結果と一致する。

Fig.3で示したように、DGEBA/PEIについては、他の樹脂混合系にくらべて相溶域は狭くなっている。Fig.13bに示したように、PEIを14wt%添加した系の相構造は海島構造あるいは共連続相構造ではなく、PSIL,PSIHとは異なっている。PEI成分は局在化しており、あまりエポキシリッチ相に溶け込んでいないものと考えられる。この場合、相分離は初期硬化の早い段階で起こり、構造が固定される前に、相分離した二相が更に相分離を起こしたものと考えられる。二段階目の相分離では、エポキシリッチ連続相からポリイミドリッチドメインが、ポリイミドリッチ連続相からエポキシリッチドメインが生じたものと考えられる。

Fig.13dに示したように、PEIを27wt%添加した系ではPEI20wt%添加系 (Fig.13c) にくらべてエポキシドメインの大きさが小さくなっている。一方、20wt%ポリイミドを添加した系について破断面を比較すると (Fig.13c, 14b, 15b)、最もエポキシドメインが小さいのは、PSIHを添加した系である (Fig.15b)。分子量分布が大きく、粘度の高いポリイミドを混合した場合、Fig.13dの様にポリイミドを多く添加したのと同様の効果があるものと考えられる。

### 3.3.2 初期硬化温度の影響

DGEBA/DDS/PEI20wt% 混合系について、初期硬化温度の異なる硬化物の破断面SEM像をFig.16に示す(160℃6時間+200℃3時間の硬化物については、すでにFig.13cに示した)。初期硬化温度が高いほど、エポキシドメインの大きさは大きくなっており、200℃硬化の場合エポキシリッチ連続相とポリイミドリッチ連続相の両方が認められる(Fig.16b)。初期硬化温度が高いほど相分離が進行した状態で構造が固定されており、硬化温度が高いほど構造の時間発展によりエポキシドメインは大きいものと考えられる。また、相分離した二相におけるポリイミド濃度の違いについて考えると、初期硬化温度が高いFig.16bでは、ポリイミドリッチ相中のPEIの濃度が高く、ポリイミドリッチ相領域は局在化していると考えられる。一方、Fig.16aではPEIリッチ相にもエポキシ成分が幾分溶け込んでいるため、ポリイミドリッチ相が破断面全体に広がっているものと考えられる。Fig.16の結果は、初期硬化温度が高いほど相分離した二相におけるポリイミドの濃度差は大きいという結論と一致する。

### 3.3.3 硬化剤の影響

硬化剤としてDDMを用いた硬化物の破断面SEM像をFig.17に示す。PEI20wt%混合系(Fig.17a)ではPEIが連続相であるが、同じ初期硬化温度のDDS硬化物(Fig.16a)にくらべて、エポキシリッチ相ドメインの大きさがかなり小さく、不明瞭になっている。DGEBAとの硬化反応性はDDSにくらべてDDMの方が高いことが知られている。硬化反応が速いため、相分離が十分進行する前に構造が固定され[8]、エポキシリッチ相ドメインは小さく、エポキシ-ポリイミドの界面も不明瞭になるものと考えられる。またDGEBA/DDM/PSIL20wt%混合系(Fig.17b)では、PEI混合系(Fig.17a)よりもさらに構造が不明瞭になり、共連続相構造に近い形態をとっている。これは、DGEBA/PSILの相溶領域がDGEBA/PEIにくらべて広く、相溶性が良好であることを反映しているものと考えられる。

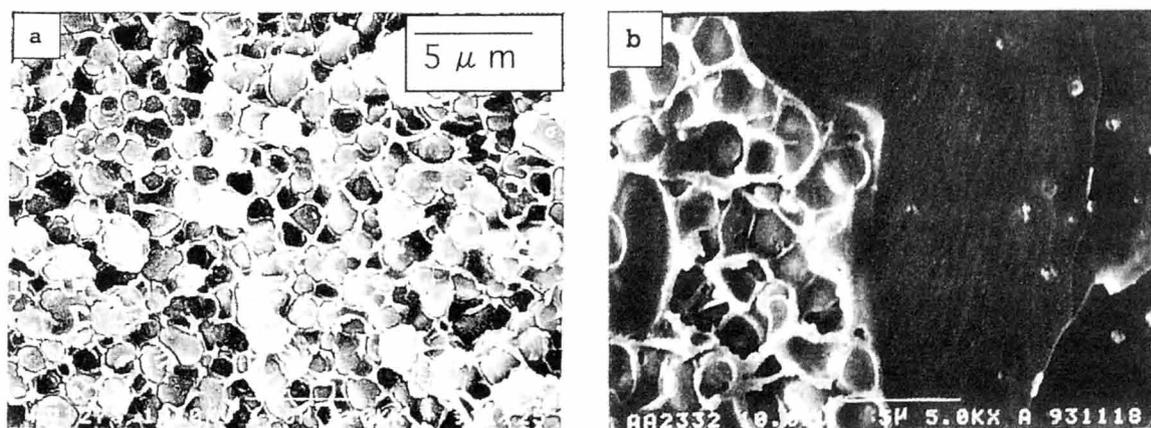


Fig. 16 Effect of initial curing temperature on SEM micrographs of DGEBA/DDS/PEI 20wt%, (a)130℃ 12h + 200℃ 3h, (b)200℃ 6h.

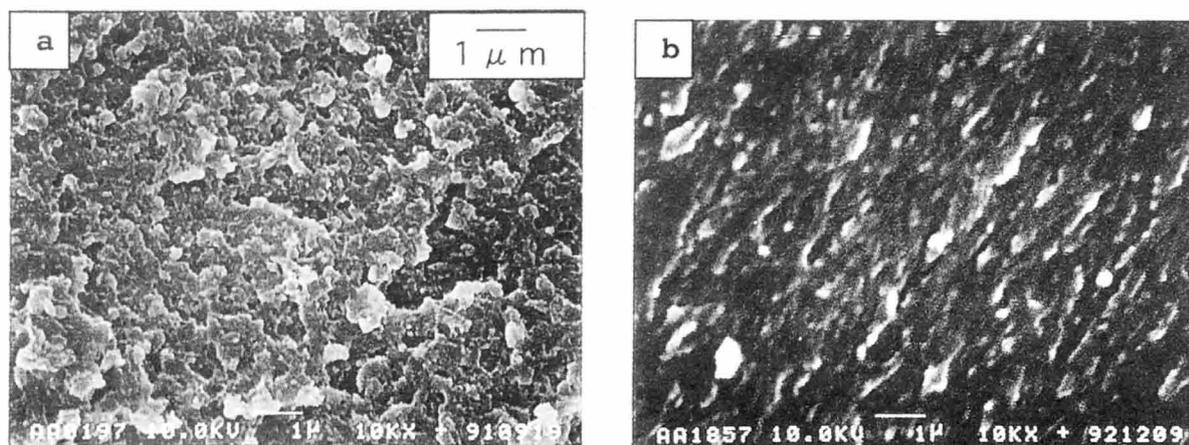


Fig.17 Scanning electron micrographs of DDM cured samples, (a)DGEBA/DDM/PEI 20wt%, (b)DGEBA/DDM/PSIL 20wt%, curing condition; 130°C 2h + 150°C 3h.

### 3.3.4 エポキシ樹脂オリゴマーの影響

PSIL20wt% を含む TGDDM/DDS, GEPN/DDS, TGMXDA/DDS 硬化物の破断面 SEM 像を Fig.18 に示す。DGEBA/DDS/PSIL20wt% (Fig.14b) 硬化物も含めて、エポキシ樹脂オリゴマーの化学構造が異なれば、硬化物破断面の相構造も異なっている。先の分類に従えば、TGDDM/DDS/PSIL は (3)、GEPN/DDS/PSIL は (2)、TGMXDA/DDS/PSIL は相溶である。PSIL と各エポキシ樹脂オリゴマー混合系についての相図は、いずれも完全相溶であったが、相構造は異なっている。これはエポキシ樹脂オリゴマー/DDS の硬化反応性の相違を反映しているものと考えられ、比較的反応性の高いグリシジルアミン混合系では、十分相分離が進行する前に構造が固定されるため、相溶 (TGMXDA/DDS/PSIL; Fig.18c) または不明瞭な構造 (TGDDM/DDS/PSIL; Fig.18a) をとっているが、反応性の低い DGEBA (Fig.14b)、GEPN 混合系 (Fig.18b) では、十分相分離が進行してから構造が固定されるため、明瞭な相分離構造をとるものと考えられる。

### 4. まとめ

エポキシ樹脂の強靭化を目的として、エポキシ/ポリイミドの相溶性と相構造、およびそれらに及ぼす種々の要因について検討した。DGEBA/PEI および DGEBA/PSIH 二成分混合系は UCST 型相図を示し、DGEBA/PSIL 混合系および TGDDM、GEPN、TGMXDA と PSIL あるいは PSIH 混合系は測定したすべての条件下で相溶であった。硬化した樹脂混合物の相構造は、ポリイミド添加量、硬化温度およびポリイミド、硬化剤、エポキシ樹脂オリゴマーの化学構造によって異なった。エポキシ/ポリイミドの相溶性およびエポキシ樹脂オリゴマー、硬化剤の反応性の相違によって相構造の違いが現われるものと考えられ、これらの要因をうまく制御することで相構造制御が可能と考えられる。

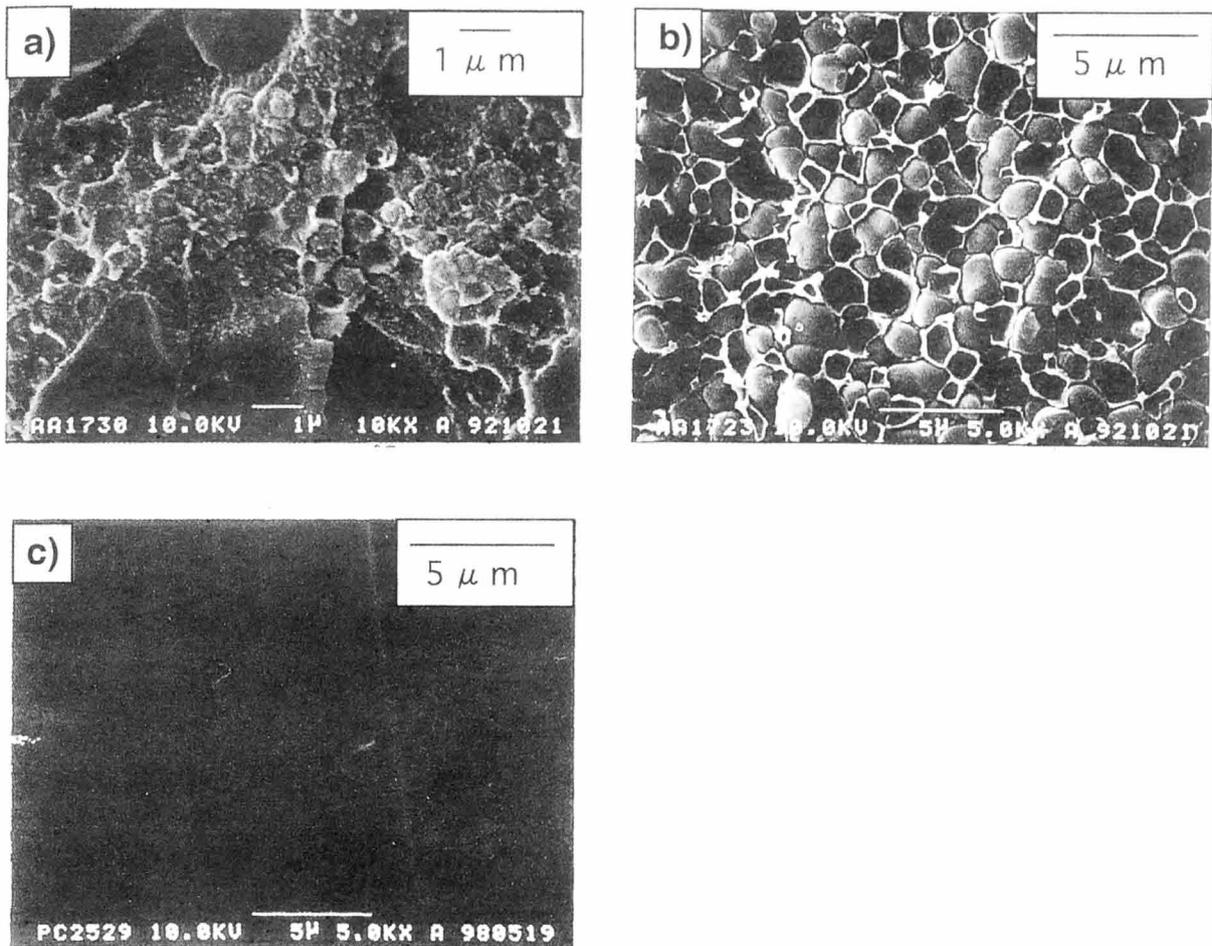


Fig.18 Effect of epoxy oligomer chemical structure on SEM micrographs of cured epoxy oligomer /DDS / PSIL20wt% samples, (a)TGDDM 160°C 2h+200 °C 3h, (b)GEPN 160°C 20h, (c)TGMXDA 160°C 4h+200°C 3h.

## 5. 参考文献

- [1] 三崎敏一, 広畑健, 北川博, 福田辰弥, 吉井稔, 材料, 35, 1399 (1986).
- [2] K.Mizutani, *J.Mater.Sci.*, 28, 2178 (1993).
- [3] A.C.Meeks, *Polymer*, 15, 675 (1974).
- [4] A.F.Yee and R.A.Pearson, *J.Mater.Sci.*, 21, 2462 (1986).
- [5] C.B.Bucknall and I.K.Partridge, *Polymer*, 24, 639 (1983).
- [6] H.Kishi, A.Ozaki, N.Odagiri, T.Itoh, M.Yoshikawa and K.Yoshimura, *J.Thermosetting Plastics JPN.*, 13, 89 (1992).
- [7] K.Yamanaka, Y.Takagi and T.Inoue, *Polymer* 30, 1839 (1989).
- [8] K.Yamanaka and T.Inoue, *Polymer* 30, 662(1989).
- [9] Masaki Kimoto, *J.Adhesion Soc. JPN*, 32, 6 (1996).
- [10] 田中肇、高分子学会年次大会要旨集., 46, 70 (1997). H.Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 787 (1996).



## 第2章

### エポキシ/ポリイミド・アロイの相構造と破壊靱性

#### 1. 緒言

近年、合成高分子材料は、その特徴である軽量、耐腐食性、成形のしやすさなどから、汎用用途だけでなく、構造部材、機能性材料として用いられるようになり、より高性能、高機能が求められている。多くの分野における種々の要求に対して単一の材料で対応することは困難になっており、複数の材料を組み合わせた複合材料やポリマーアロイが用いられるようになってきている。複数の高分子材料をうまく組み合わせ、より優れた物性を発揮させるためには、何らかの構造制御が必要となる。

エポキシ樹脂は優れた特性から広範な用途で用いられているが、分子鎖が滑りにくく、硬くて脆いという欠点がある。エポキシ樹脂を強靱化するため、古くから架橋密度を低下させたり[1]、液状ゴムなどエラストマーをブレンドする[2-4]、などの方法が検討されてきた。しかし前者の方法では耐熱性が低下し、後者の方法では、耐熱性、弾性率の低下などが問題となる場合が多い。また、液状ゴムをブレンドした場合の強靱化の機構としては、ゴム/エポキシ界面から微小空隙（キャビテーション）が生じ、ついでキャビテーションの間のマトリックス部分が微小せん断降伏して大きなエネルギーを消費することで強靱化がなされる、と考えられている[4]。この強靱化のメカニズムでは、キャビテーションが生じやすいことと共に、マトリックス部分で塑性変形が起こりやすいことが重要であり、エポキシマトリックスの降伏応力が低く、延性が高い（架橋密度が低い）方が効果的に強靱化がなされる。航空、宇宙分野、電子分野で用いられるエポキシ樹脂の場合、高耐熱性、低吸水性が要求され、架橋密度の高い樹脂を用いる場合が多く、エポキシ自体の延性が小さいため、液状ゴムの混合では靱性の向上がほとんど認められないことが報告された[4]。そこで、架橋密度の高い樹脂については、新たな強靱化の方法として、ポリエーテルスルホン（PES）などのエンジニアリングプラスチック[5]や耐熱性樹脂オリゴマー[6]を混合する方法が検討され始めている。しかし、これらの混合系についての相溶性、相分離構造と力学的特性の関係については十分研究されているとは言いがたい。

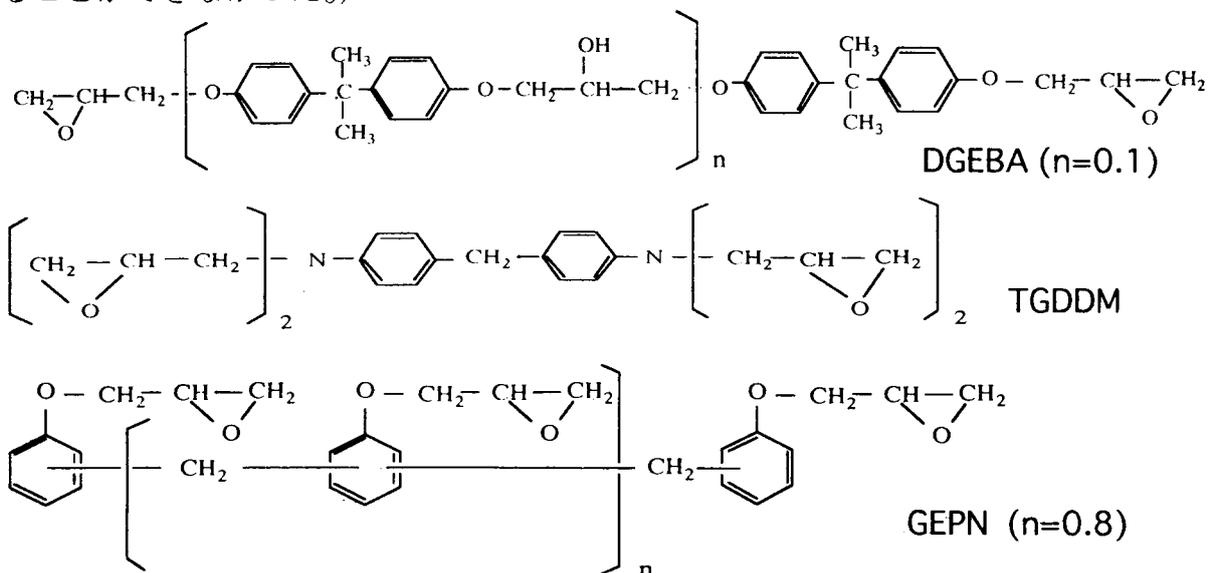
第1章ではエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相溶性と相構造について検討し、硬化前の相溶性および樹脂系の硬化反応性によって相構造が決まることがわかった。

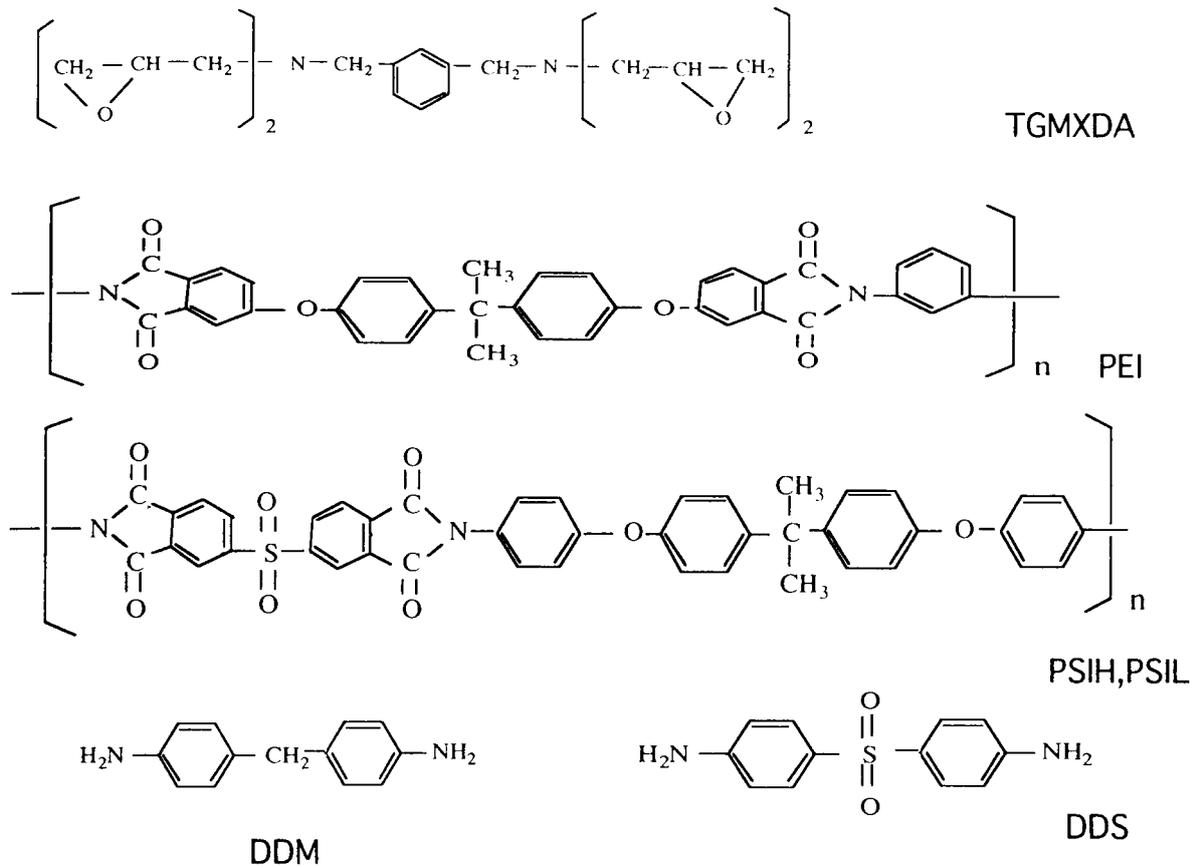
本章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイの相構造と破壊靱性の関連について検討し、エポキシ樹脂の強靱化を試みた [7]。

## 2. 実験

### 2.1 試料

エポキシ樹脂オリゴマーとしては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA; エピコート # 828, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $190 \pm 5$ )、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM; エピコート # 604, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $120 \pm 10$ )、フェノールノボラック型エポキシ (GEPN; エピコート # 152, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $175 \pm 3$ )、および N,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミン (TGMXDA; テトラッド X, 三菱化学製エポキシ当量  $102 \pm 6$ ) の 4 種類を用いた。硬化剤としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM; 東京化成工業製) または 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS; 東京化成工業製) を精製せずに用いた。エポキシオリゴマーに対する硬化剤の混合比はいずれも化学当量となるように添加した。用いたポリイミドは、ポリエーテルイミド (PEI; Ultem 1000, GE プラスチック製、 $M_n=12000$ ,  $M_w=30000$ ,  $M_w/M_n=2.5$ )、および分子量分布の異なるポリスルホンエーテルイミド (PSIL (S-63L;  $M_n=16700$ ,  $M_w=35500$ ) および PSIH (S-63H;  $M_n=29000$ ,  $M_w=63000$ )、いずれも新日本理化製) の合計 3 種類である。いずれのポリイミドも末端あるいは側鎖に反応性基を含まないものである。用いたエポキシ樹脂オリゴマー、硬化剤、およびポリイミドの化学構造式を以下に記す。エポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤混合系の硬化物は、樹脂オリゴマーをオイルバス中で加熱しながら硬化剤を徐々に溶かした後、注型し、所定硬化条件で硬化させることにより調製した。エポキシ-ポリイミド混合硬化物は、ポリイミドをジクロロメタンに溶かした後、エポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤混合物を混合し、注型、溶剤を蒸発させた後、所定条件で硬化させて調製した。調製方法の詳細については、第 1 章に記した。単一成分の PEI および PSIL については、ペレットまたは粉末状のポリイミドを用いて金型温度  $350 \sim 380^\circ\text{C}$  においてプレス成形することにより、板状の試料を得た。(PSIH については溶融粘度が極めて高いため、プレス成形により成形品を得ることができなかった。)





## 2.2 測定方法

得られた板状の試料から、40 x 6 x 3 mmの短冊状の試験片を切り出し、破壊靭性試験に用いた。試験片の中央部分には、あらかじめ切り欠きを入れ、さらに試験の直前に鋭利なカッターナイフとプラスチックハンマーを用いて鋭いクラックを入れて破壊靭性試験に供した。Fig.1 に破壊靭性試験片の形状を示す。

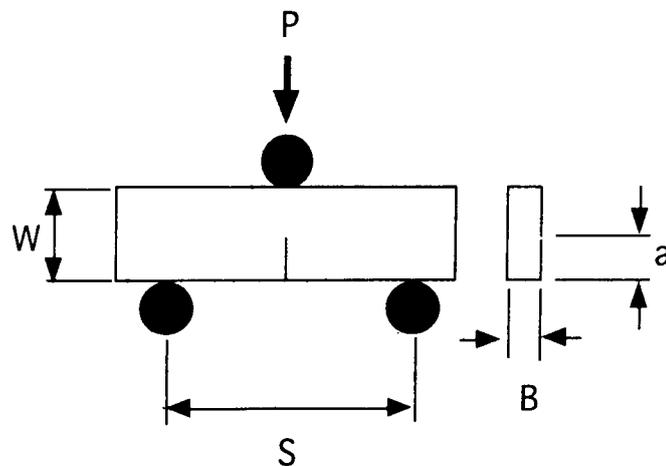


Fig.1 Schematic diagram of the SENB geometry  
 $S$ ; span,  $W$ ; width,  $B$ ; thickness,  $a$ ; crack length,  
 $P$ ; load,

破壊靱性試験は、インストロン材料試験機を用いて、温度 23℃、三点曲げの荷重付加様式(SENB)で、スパン 24mm、クロスヘッド速度 0.5mm/分、の条件により行った。破壊靱性値としては、限界応力拡大係数 ( $K_{Ic}$ )を次式により求めた。

$$K_{Ic} = P \cdot S \cdot f(a/W) / (BW^{3/2}) \quad (1)$$

ここで、P；荷重-変位曲線における最大荷重、S；スパン、B；板厚、W；板幅、a；き裂長さ、 $f(a/W)$ ；次式で表される形状係数、である。

$$f(a/W) = \frac{3(a/w)^2 \{1.99 \cdot (a/w)(1-a/w)(2.15 - 3.93a/w + 2.7a^2/w^2)\}}{2(1+2a/W)(1-a/W)^{3/2}}$$

破壊靱性試験後の破断面は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ポリエーテルイミド添加量の影響

DGEBA/DDMおよびDGEBA/DDS硬化系の破壊靱性値 $K_{Ic}$ に及ぼすPEI添加量の影響をFig.2に示す。PEI添加量が14wt%程度では、 $K_{Ic}$ の値はほとんど増加しなかったが、添加量が20wt%以上では $K_{Ic}$ の値は急激に増大した。三官能エポキシ/PEI系についても同様の結果が報告されている [8, 9]。

Fig.3(a-d)に破壊靱性試験後の破断面SEM像を示す。DDSおよびDDMのいずれの硬化系においても、PEIを14wt%混合した場合 (Fig.3a, c)にくらべて20wt%混合した場合 (Fig.3b, d)の方が破断面における変形が大きくなっており、Fig.2の結果と一致している。

第1章において述べたように、破断面をジクロロメタンでエッチングした後SEM観察することにより、写真で白っぽく見える部分はポリイミドリッチ相、黒っぽく見える部分はエポキシリッチ相であることがわかっている。Fig.3(a-d)において、エポキシリッチ相に比べて白っぽく見えるPEIリッチ相の方が引き延ばされており、PEIリッチ相の塑性変形が $K_{Ic}$ の増大に寄与していると考えられる。

第1章においてDGEBA/ポリイミド混合硬化系のSEM像を分類したが、この分類に従うと、Fig.3aは(3)のエポキシリッチ相が連続相となっている部分と、PEIリッチ相が連続相になっている部分が混在している場合であり、Fig.3cは(1)のエポキシリッチ連続相中にPEIドメインが分散している場合、Fig.3b, dは(2)のPEIリッチ連続相中にエポキシリッチドメインが含まれている場合、である。(3)の形態は、(1)と(2)の中間的な形態と考えられる。すでに述べたように、DGEBA/ポリイミド混合硬化系における相転換はポリイミド14-20wt%において生じることから、Fig.2

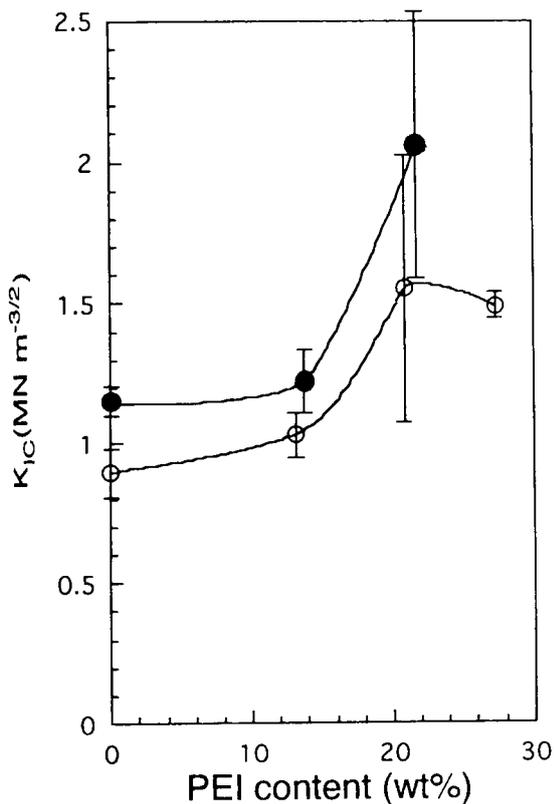


Fig. 2 Effects of PEI contents and curing agents on fracture toughness of modified DGEBA samples; ○ DGEBA/DDS/PEI, cure condition; 160°C 6h + 200°C 3h, ● DGEBA/DDM/PEI, cure condition; 130°C 2h + 150°C for 3h.

において、PEI添加量が20wt%以上で急増しているのは、ポリイミドリッチ相が連続相となることに帰因するものと考えられる。

### 3.2 硬化剤の影響

Fig.2から明らかのように、試験を行ったすべてのPEI組成において、DDS硬化系にくらべてDDM硬化系の方がK<sub>1c</sub>は大きい値を示した。DDS硬化系の破断面 (Fig.3a, b) では、PEIリッチ相が引き延ばされていることが認められるが (例えばFig.3b中の矢印)、エポキシリッチドメインの変形は明確ではない。一方、DDM硬化系の破断面 (Fig.3c, d) では、DDS硬化系にくらべて塑性変形領域が広がっており、Fig.2の結果と一致している。

Fig.2からわかるように、PEIを含まない (PEI=0wt%) エポキシ単独の硬化物のK<sub>1c</sub>は、DDS硬化物よりもDDM硬化物の方が大きく、エポキシドメインの破壊靱性が混合硬化系の靱性にも寄与していると考えられる。先に述べたように、ポリイミドリッチ相の塑性変形がK<sub>1c</sub>の増大に主として寄与していると考えられるが、エポキシリッチ相部分におけるクラック進展の抑制もまた、靱性の向上に寄与するものと考えられる。

一方、DDS硬化系 (Fig.3b) とDDM硬化系 (Fig.3d) では明らかにエポキシドメインの大きさが異なっている。また、エポキシドメインとポリイミドリッチ相の界面接着性を比較すると、DDS硬化系では界面が明確でエポキシドメインが離脱している部分も認められるが、DDM硬化系では界面は明確ではなく接着性も良好と思われる。硬化剤とDGEBAとの硬化反応性を比較すると、DDSにくらべてDDMの方が反応性が高く、DDM硬化系では相分離が十分進行する前に、硬化反応が進行し構造が固定される

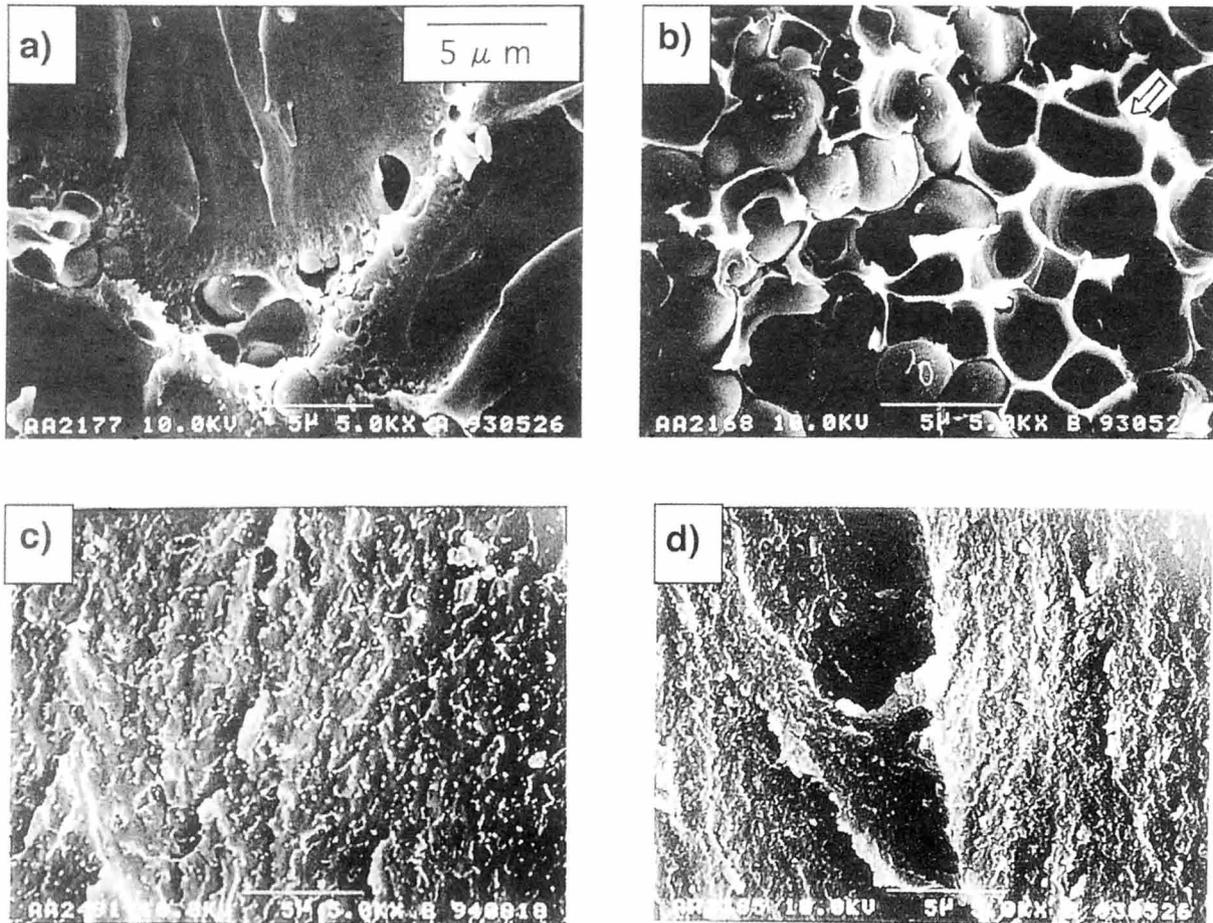


Fig.3 The effect of PEI content and curing agents on SEM photographs observed after toughness tests. (a) DGEBA/DDS/PEI 14wt%, (b) DGEBA/DDS/PEI 20wt%, (c) DGEBA/DDM/PEI 14wt% ; (d) DGEBA/DDM/PEI 20wt% ., curing conditions; (a) and (b): 160°C 6h + 200°C 3h, (c) and (d): 130 °C 2h + 150 °C 3h. Arrow; ductile drawing.

ものと考えられる。相分離が十分進行する前に構造を固定した場合の方が、エポキシドメインは小さく、相分離したエポキシ-ポリイミド界面での濃度差は小さく、界面接着性も良好であると考えられる。破壊の機構としては、クラックの先端でポリイミドリッチ相が塑性変形することにより靱性が向上するものと考えられ、ポリイミド相とエポキシドメインの間の界面接着性が良好であれば変形領域が広がるため破壊靱性は増大するが、界面接着性が良くない場合は破壊靱性の増大は大きくないものと思われる。

以上の結果から、硬化剤の種類が異なる硬化物の破壊靱性の相違は、1) エポキシリッチ相の破壊靱性の相違 (Fig.2における PEI=0wt%での  $K_{Ic}$ の相違)、2) 反応性の相違に基づく相構造の相違 (Fig.3.a,b と c,dの相違) および3) エポキシ-ポリイミド界面接着性の相違、の三つの要因に基づくものと考えられる。

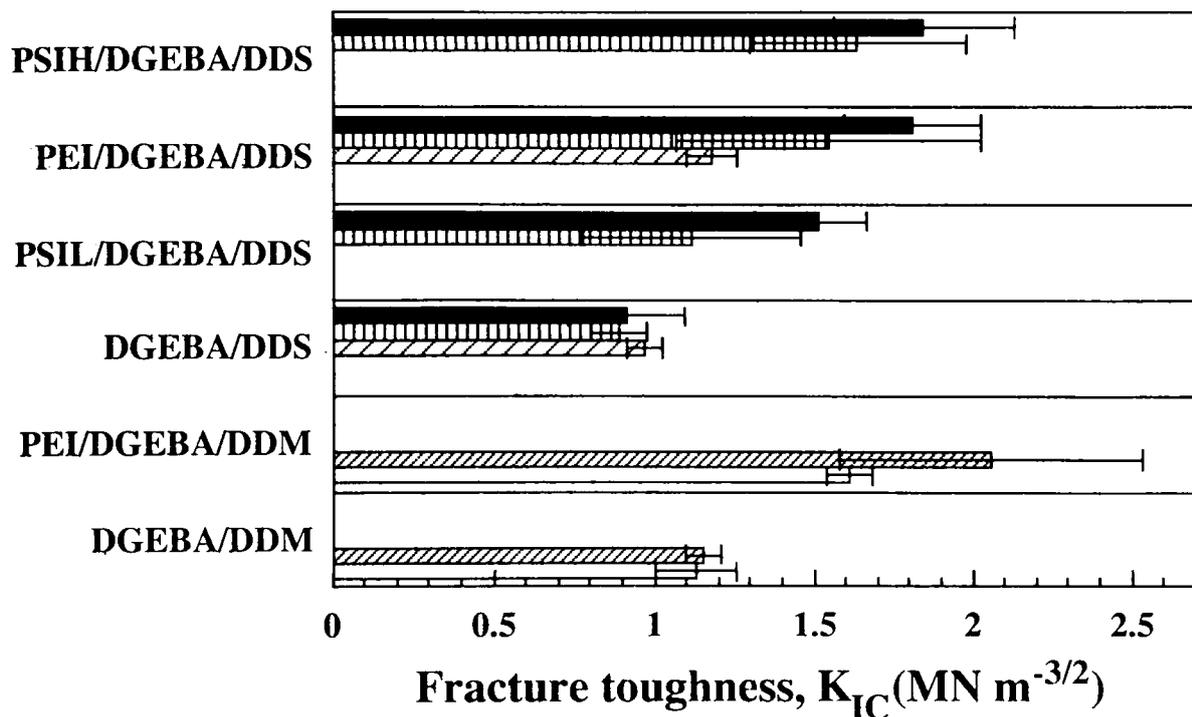


Fig. 4 Effects of curing conditions and used types of polyimide on fracture toughness of modified DGEBA samples. Curing conditions; □ 95 °C 2h + 150°C 3h, ▨ 130 °C 2h + 150°C 3h, ▩ 130°C 12h + 200°C 3h, ▪ 160°C 6h + 200°C 3h, ■ 200°C 6h.

### 3.3 硬化条件の影響

Fig.4 に DGEBA/ポリイミド混合系 (ポリイミド添加量約 20wt%) 硬化物の破壊靱性値に及ぼす硬化条件およびポリイミドの種類の影響を示す。(ポリイミドを混合しない) エポキシ単独の場合、初期硬化温度が異なっても  $K_{IC}$  の値はほとんど変化しなかった。一方、ポリイミド 20wt% 混合系では、初期硬化温度が高いほど  $K_{IC}$  の値が大きくなる傾向が認められた。

Fig.4 中のサンプルについて破壊靱性試験後の破断面を SEM 観察し、一部を Fig.5a-f に示した。初期硬化温度の異なるサンプルの破断面 ((Fig.3b, 5a, 5b), (Fig. 5c, 5d) および(Fig. 5e, 5f)の各組み合わせ) を比較すると、DGEBA/DDS/PEI (Fig.3b, 5a, 5b) およびDGEBA/DDS/PSIL (Fig. 5c, 5d)では初期硬化温度が高いほどエポキシドメインの大きさは大きくなっている。また、初期硬化温度が高いほど変形領域は広くなっており、fig.4 の結果と一致している。

第 1 章において述べたように、DGEBA/ポリイミド混合系の相構造は、初期硬化の段階での相分離によって決まることがわかっている。初期硬化温度が高いほど相分離が進行した段階で構造が固定され、相分離構造の時間発展によりエポキシドメインが成長した段階で構造固定されるものと考えられる。また、Fig.5 において、硬化温度の相違によるエポキシドメインの大きさの変化の仕方は、混合したポリイミドの種類に

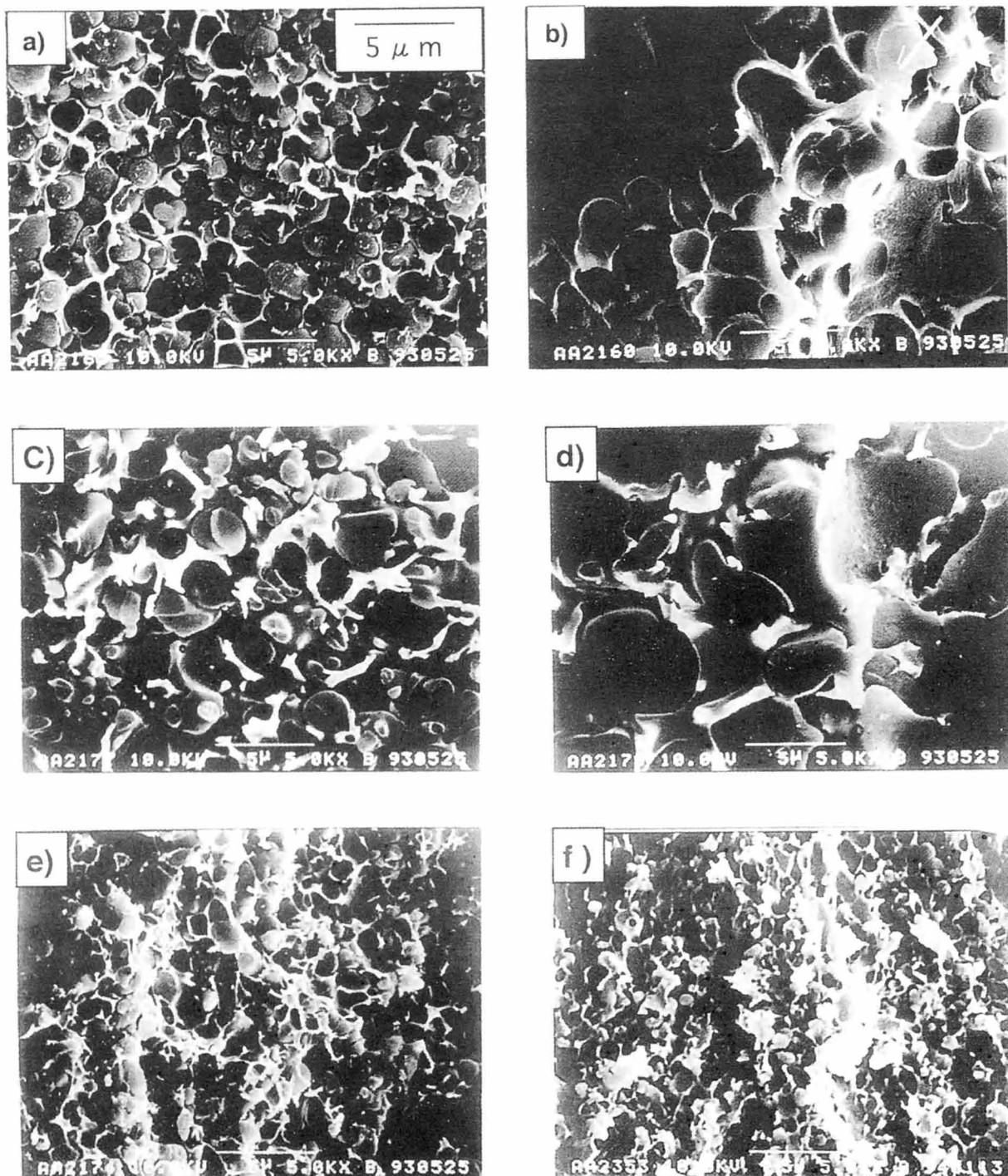


Fig.5 Effects of curing conditions and used types of polyimide on SEM photographs observed after toughness tests. (a) DGEBA/DDS/PEI 20wt% cured at 130°C12h + 200°C3h, (b) DGEBA/DDS/PEI 20wt% cured at 200 °C 6h, (c) DGEBA/DDS/PSIL 20wt% cured at 160°C 6h + 200°C3h, (d) DGEBA/DDS/PSIL 20wt% cured at 200°C 6h, (e) DGEBA/DDS/PSIH 20wt% cured at 160°C6h + 200°C3h, (f) DGEBA/DDS/PSIH 20wt% cured at 200 °C 6h.

よって異なっており、DGEBA/DDS/PSIHの場合(Fig. 5e, 5f)、エポキシドメインの大きさはほとんど変化していない。これらの結果はDGEBA/ポリイミドの相溶性の違いやポリイミドの粘度の違いを反映しているものと考えられる。分子量が高く、粘度も高いPSIHを混合した場合、硬化温度の相違によって、相分離構造の時間発展に差が出現しにくく、相溶性の良好なPSILを混合した場合はエポキシドメインの大きさがかなり変化するものと考えられる。

第1章において、初期硬化の硬化温度が高いほど、相分離した二相中のポリイミド濃度差は大きい(ポリイミドリッチ相中のポリイミド濃度はより高く、エポキシリッチ相中のポリイミド濃度はより低くなる)ことがわかっている。ポリイミドリッチ相中のポリイミド濃度が高くなることで、ポリイミドリッチ相領域の広さや厚さが大きくなったり、ポリイミドリッチ相の靱性が上がることが期待される。

Fig.5b, 5dとFig.5a, 5cを比較すると、初期硬化温度の高いFig.5b, 5dの方がポリイミドリッチ相の領域はむしろ小さくなっている。ポリイミド成分がポリイミド相中に局在して濃度が高くなり、ポリイミドリッチ相の広さは小さくなったものと考えられる。ポリイミドリッチ相連続相部分の塑性変形が破壊靱性値の増大に寄与していると考えられるが、完全に相転換している必要はなく、ある程度ポリイミドの濃度が高いポリイミドリッチ相連続相領域が靱性の増大に寄与しているものと考えられる。

また初期硬化温度が高い場合、エポキシドメイン部分の変形も認められ(Fig. 5b中の矢印)、エポキシリッチ相とポリイミドリッチ相の接着性の向上も考えられる。これは硬化温度が高い場合、エポキシとポリイミドの副反応が起こりやすくなるためと考えられる。エポキシとポリフェニレンエーテルの系でも副反応の可能性が示唆されている[10]。

以上の結果から、エポキシ/ポリイミド混合系硬化物では初期硬化温度が高いほど破壊靱性値は高くなることがわかった。またその原因として、初期硬化温度が高い場合、相構造が変化するとともにポリイミドリッチ相中のポリイミド濃度が増大すること、およびエポキシとポリイミドの副反応により接着性が向上すること、が寄与しているものと考えられる。

### 3.4 エポキシ樹脂オリゴマーの化学構造の影響

化学構造の異なったエポキシ樹脂オリゴマーを用いた硬化物について破壊靱性試験を行い、ポリイミド20wt%の添加の効果および用いたポリイミドの分子量の相違について比較した結果をFig.6に示す。また、Fig.6中のサンプルの一部について、破壊靱性試験後の破断面をSEM観察し、その結果をFig.7に示した。

K<sub>IC</sub>に及ぼすポリイミドの添加効果は、エポキシ樹脂オリゴマーの種類によって異なった。混合系の構成成分であるエポキシ自体の靱性が大きい場合、ポリイミドの添加によるK<sub>IC</sub>の増大は比較的大きくなっており、構成するエポキシの靱性が混合系の靱性に寄与するものと考えられる。ポリイミドリッチ相の塑性変形がK<sub>IC</sub>の増大に主として寄与していると考えられるが、エポキシリッチ相部分におけるクラック進展の抑制

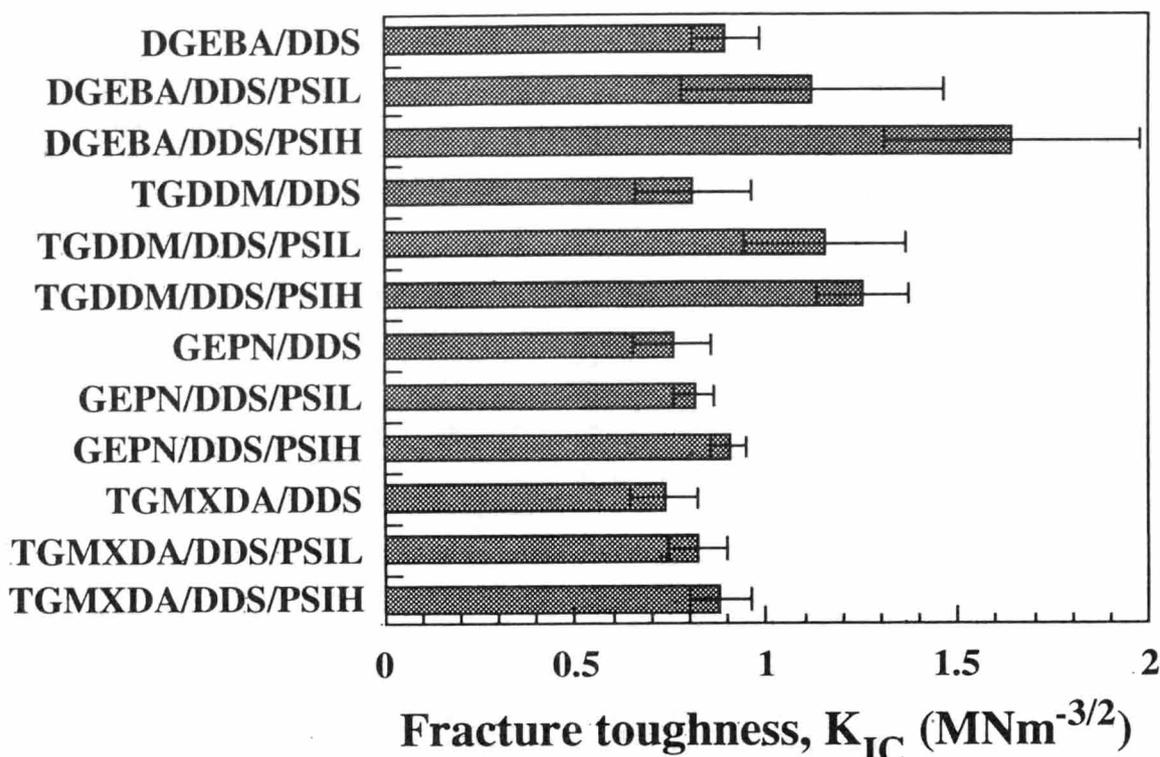


fig.6 Effects of chemical structure of epoxy origomer and PSI molecular weight on fracture toughness of cured PSI/epoxy origomer / DDS.

PSI content =20wt%; curing conditions, DGEBA/DDS; 160°C6h+200°C3h, GEPN/DDS; 160°C20h, TGMXDA/DDS; 160°C4h+200°C3h, TGDDM/ DDS; 160°C 2h+200°C3h.

も、韌性の向上に寄与するものと考えられる。

サンプルの破断面SEM像を比較すると、ポリイミドリッチ相が引き延ばされている DGEBA/DDS/PSI系 (Fig.5c, 5e) および TGDDM/DDS/PSI系(Fig.7a)では  $K_{IC}$  は大きな値を示したが、ポリイミドリッチ相の塑性変形があまり見られなかった GEPN/DDS/PSI系(Fig.7b)および TGMXDA/DDS /PSI系(Fig.7c)では  $K_{IC}$  の増大は大きくなかった。

また、用いたエポキシ樹脂オリゴマーの相違によって相構造は異なっている。第1章で述べたように、エポキシ樹脂オリゴマーと PSIL, PSIH との相溶性の違い、あるいはエポキシ樹脂オリゴマーの硬化反応性の違いによって相構造が異なるものと考えられる。DGEBA/PSIH系では UCST 型相図が認められ、硬化物の  $K_{IC}$  は大きな値を示した。その他の組み合わせについては、測定範囲内で完全相溶系であったが、非相溶領域が  $T_g$  以下と考えられ、相溶性に差が現れなかったものと思われる。したがって DGEBA/PSIHの結果から、相溶性はあまり良好ではない方が破壊韌性は大きいと考えられるが、相溶性が極端に低い場合、破壊韌性は低下すると予想され、エポキシ/ポリイミドの相溶性は、ある適切な範囲内であれば韌性の増大に寄与するものと考えられる。

一方、硬化反応性については、TGMXDA/DDS および TGDDM/DDS は、グリシジルアミン系であり、比較的反応性が高く、次いで DGEBA/DDS、GEPN/DDS の順で反応性は低下すると考えられる。

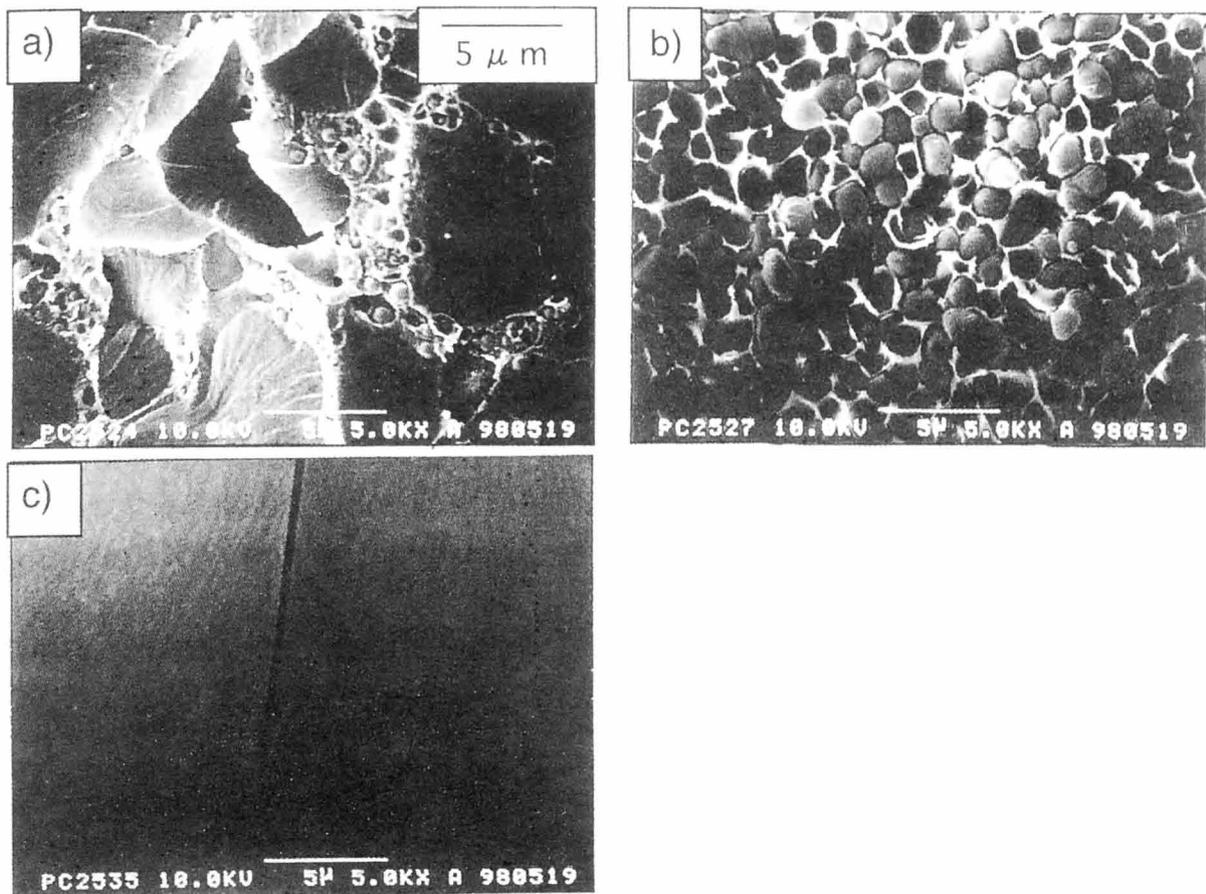


Fig.7 Effect of chemical structure of epoxy origomer on SEM photographs observed after toughness tests.

a)TGDDM/DDS/PSIL20wt%; 160°C 2h + 200°C 3h, b)GEPN/DDS/PSIL20wt%; 160°C 20h, c)TGMXDA/DDS/PSIL20wt%; 160°C 4h + 200°C 3h.

TGMXDA/DDS/PSIL の場合、硬化物の破断面には顕著な相構造は見られず、TGMXDA/DDS/PSIH の場合も PSIH のドメインがわずかに見られたが、いずれの系でもポリイミドの多くはエポキシ相にとけ込んでいるものと考えられる。TGMXDA/DDS の硬化反応性が高く、またエポキシ/ポリイミドの相溶性が高いため、ほとんど相分離が進行する前に構造が固定される。塑性変形を受けやすいポリイミドリッチ相部分が少ないため、破壊靱性は向上しにくいものと考えられる。

TGDDM/DDS/PSIL の場合、ポリイミドリッチ相とエポキシドメインの界面は明瞭ではない。TGDDM/DDS の反応性は比較的高く、十分相分離が進行する前に構造が固定されたものと考えられる。逆に GEPN/DDS/PSIL の場合、相分離したエポキシドメインとポリイミドリッチ相が明確で、界面に隙間が見られ、両相の接着性は良好ではない。GEPN/DDS の反応性が低いため、相分離がかなり進行してから構造が固定したものと考えられる。相分離と硬化のタイミングから考えて、相分離が十分進んでいない場合(TGMXDA/DDS/PSIL)も、進みすぎている場合 (GEPN/DDS/PSIL) も、ともに靱性は向上しておらず、ある適切な範囲の相構造をとる場合に靱性の向上が認められるものと考えられる。

以上のことから、用いたエポキシ樹脂オリゴマーの相違の影響としては、1) エポキシリッチ相の靱性が異なり、クラック進展の仕方が異なると考えられる、2) エポキシ/ポリイミドの相溶性が異なり、ある適切な範囲の相溶性の場合靱性の向上がなされると考えられる、3) 硬化反応性が異なり、相分離と硬化のタイミングから考えて、相分離が十分進んでいない場合も、進みすぎている場合も、ともに靱性は向上せず、ある適切な範囲の相構造をとる場合に靱性の向上がなされると考えられる、などの結論を得た。

### 3.5 ポリイミドの化学構造および分子量の影響

Fig.4において、同じ硬化条件で異なるポリイミド(20wt%)を用いたサンプルについてK<sub>IC</sub>を比較すると、PSIH ≥ PEI > PSILの順であった。またFig.6において、エポキシ樹脂オリゴマーが同じで、異なる分子量のポリイミド(20wt%)を用いたサンプルについてK<sub>IC</sub>を比較すると、いずれの系でもPSIH > PSILであった。

混合系の構成成分であるポリイミド自体のK<sub>IC</sub>を測定した結果、PEIでは(3.71 ± 0.08) MN m<sup>-3/2</sup>、PSILでは(1.99 ± 0.28) MNm<sup>-3/2</sup>であった。クラック進展時におけるPIリッチ相の塑性変形がK<sub>IC</sub>の増大に主として寄与していると考えられ、構成するポリイミド自体の靱性が高い場合は混合系の靱性も向上するものと考えられる。

また、同じ硬化条件について、異なるポリイミドを用いたサンプルの破断面SEM像を比較すると ((Fig.3b, Fig.5c, 5e)および(Fig.5b, 5d, 5f))、用いたポリイミドの相違によって相構造は異なっている。第1章で述べたように、DGEBA/ポリイミド混合系の相図における相溶領域の広さを比較すると、DGEBA/PSIL > DGEBA/PSIH > DGEBA/PEIであった。

PSIL20wt%硬化物 (Fig.5c, 5d)ではエポキシリッチ相は球状ではなく、不定形で、大きさも均一ではない。この系ではエポキシリッチ相およびポリイミドリッチ相いずれもが連続相である共連続相構造をとっているものと考えられる。PSIL混合系では他の混合系よりも相溶性が高く、ポリイミドの多くがエポキシリッチ相に溶け込んでおり、ポリイミドリッチ相の相の逆転が生じていないものと考えられる。3.1において述べたように、ポリイミドリッチ相の塑性変形が破壊靱性に関与し、相が逆転した場合破壊靱性が急激に増大することから、共連続相構造では、逆海島構造にくらべて破壊靱性は低くなるものと考えられる。

またPSIH20wt%硬化物 (Fig.5c, 5f)では20wt%添加系の中では最もエポキシドメインの大きさが小さくなっている。第1章で述べたように、分子量分布の大きいポリイミドを用いた場合、粘度が高いため、ポリイミドの添加量が多い場合と同じ効果があるものと考えられ、破壊靱性も大きいと考えられる。PEI20wt%硬化物 (Fig.3b, 5b)ではPSIH20wt%硬化物よりもエポキシドメインが大きい、これはDGEBA/PEIでは相溶性が低く、相分離の時間発展が進行した後構造が固定されるためと考えられる。

以上のように、用いたポリイミドが異なることによって、1) ポリイミド自体の靱性

が異なり、クラック進展時における塑性変形の起こり易さが異なる、2) エポキシ樹脂オリゴマーとの相溶性が異なり、相構造も異なることから破壊靱性の相違が認められるもの、と考えられる。

#### 4. まとめ

エポキシ樹脂の強靱化を目的として、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイの相構造と破壊靱性の関連について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 構成するエポキシ自体あるいは添加したポリイミドの破壊靱性が大きいほど混合系の破壊靱性は大きい傾向を示した。
- (2) ある程度ポリイミドの濃度の高いポリイミド相が連続相となり、ポリイミド相が塑性変形することで破壊靱性が増大するものと考えられる。
- (3) ポリイミド相とエポキシドメインの間の界面接着性が良好であれば変形領域が広くなり、破壊靱性値は増大した。
- (4) エポキシ/ポリイミドの相溶性は、ある適切な範囲内であれば靱性の向上が認められるものと考えられる。
- (5) 相分離と硬化のタイミングから考えて、相分離がある程度進んだ、ある適切な範囲の相構造をとる場合に靱性の向上が認められるものと考えられる。
- (6) ポリイミド添加量、用いたエポキシオリゴマー、硬化剤、ポリイミドの種類、硬化温度などの相違によって、エポキシ/ポリイミドの相溶性、硬化反応性および相分離と構造固定のタイミングに影響を及ぼし、相構造および破壊靱性が異なることがわかった。

#### 5. 参考文献

- [1] 三崎敏一, 広畑健, 北川博, 福田辰弥, 吉井稔, 材料, 35, 1399 (1986).
- [2] K.Mizutani, *J.Mater.Sci.*, 28, 2178 (1993).
- [3] A.C.Meeks, *Polymer*, 15, 675 (1974).
- [4] A.F.Yee and R.A.Pearson, *J.Mater.Sci.*, 21, 2462 (1986).
- [5] C.B.Bucknall and I.K.Partridge, *Polymer*, 24, 639 (1983).
- [6] H.Kishi, A.Ozaki, N.Odagiri, T.Itoh, M.Yoshikawa and K.Yoshimura, *J.Thermosetting Plastics JPN.*, 13, 89 (1992).
- [7] M. Kimoto, K. Mizutani, *J.Mater. Soc.*, 32, 2479 (1997).
- [8] 村上惇, D.Saunders, 大石健一, 吉識忠継, 斉藤誠, 渡部修, 竹澤誠, 日本接着学会誌, 27, 364 (1991).
- [9] D.J.Hourston and J.M.Lane, *Polymer*, 33, 1379 (1992).
- [10] R.W.Venderbosch, H.E.H.Meijer, P.J.Lemstra, *Polymer*, 35, 4349 (1994).



## 第3章

### エポキシ/末端反応性ポリイミド・アロイの相構造と破壊靱性

#### 1. 緒言

近年、材料に対する市場の要求は多様化、高度化し、単一の特性に優れているだけではなく、たとえば耐熱性と靱性といった、分子構造上相反する複合的な特性が要求されるようになってきている。また、単一素材を合成化学的な手法で開発しようとしても、迅速で経済性を加味した対応がとりにくい状況になりつつある。そこで、複数の材料をマイクロメーター、ナノメーターのオーダーで組み合わせた複合材料やポリマーアロイが用いられるようになってきている。複数の高分子材料をうまく組み合わせ、より優れた物性を発揮させるためには、単に混ぜ合わせるだけでなく、何らかの界面の構造制御が必要となる。

エポキシ樹脂は良好な接着性、耐熱性、耐薬品性を有し、近年電子分野、航空宇宙分野など多方面で用いられるようになってきているが、分子鎖が滑りにくく硬くて脆いという、熱硬化性樹脂に共通した欠点については改善が望まれている。エポキシ樹脂の破壊靱性を向上させる手法として、架橋密度を低下させたり[1]、液状ゴムの混入が比較的古くから検討されてきた[2]。しかし、弾性率や耐熱性が低下し、網目鎖密度の高い樹脂に対して有効ではない[2]ことから、エンジニアリングプラスチックなどをブレンドする手法が検討され[3-5]、ポリエーテルスルホン/エポキシ[3, 4]、ポリエーテルイミド/エポキシ[5-7]などの系では、相構造形成や硬化物の高次構造、破壊靱性などについて調べられている。これらの混合系についての相溶性、相分離構造と力学的特性の関係については十分研究されているとは言いがたい。

第1章ではエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相溶性と相構造について検討し、硬化前の相溶性および樹脂系の硬化反応性によって相構造が決まることがわかった。

また第2章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相構造と破壊靱性について検討し、構成するエポキシあるいはポリイミドの破壊靱性が大きいほど混合系の破壊靱性は大きいこと、ポリイミド連続相の塑性変形が破壊靱性の増大に寄与すること、ポリイミド相とエポキシドメインの間の界面接着性が破壊靱性と関係していること、エポキシ/ポリイミドの相溶性および系の硬化反応性の相違によって、相分離と構造固定のタイミングが異なり、相構造および破壊靱性が異なること、エポキシ/ポリイミドの相溶性および相構造は、ある適切な範囲にある場合に靱性の向上が認められること、などの知見を得た。

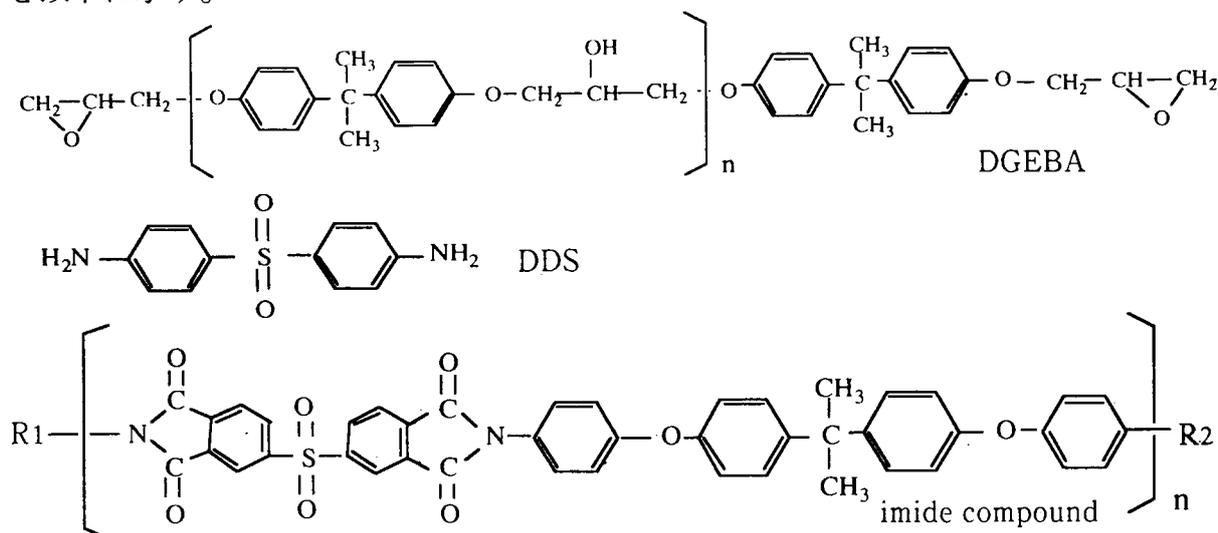
ポリイミド相とエポキシドメイン間の界面接着性を向上させれば、変形領域が広く

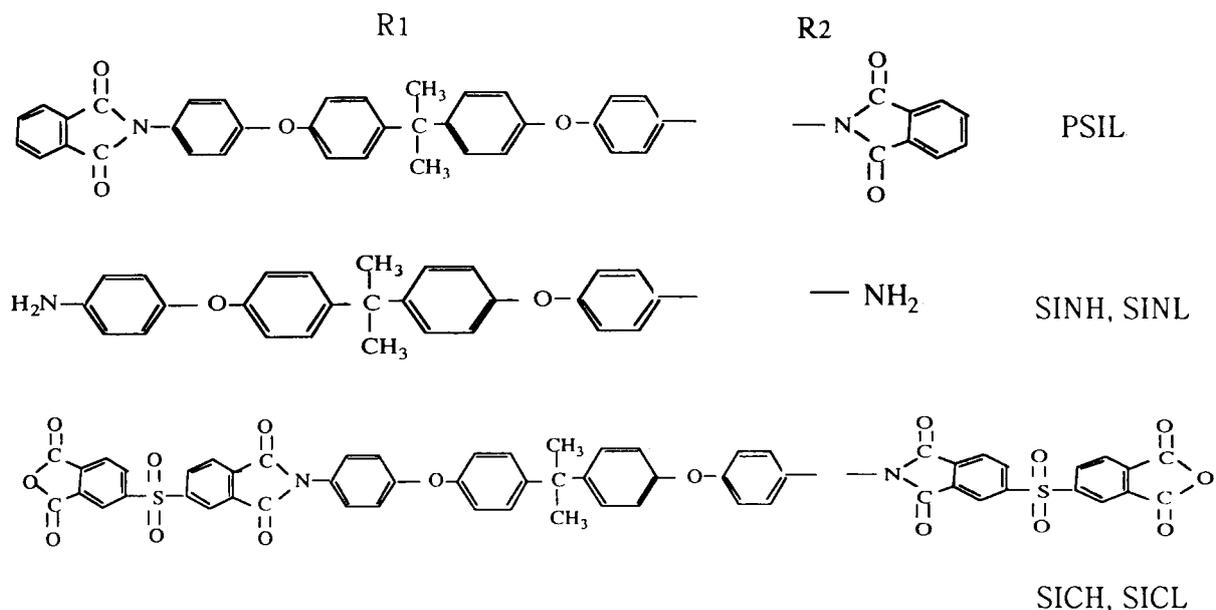
なり、破壊靱性は向上するものと考えられた。そこで、混合するポリイミドにエポキシオリゴマーと反応性のある官能基を導入することで、界面接着性の向上が期待される。ポリイミドはジアミンとテトラカルボン酸二無水物の縮合重合により合成されるが、末端基によって吸水しやすく、物性の低下をまねくため、通常、無水フタル酸などによりエンドキャップされる場合が多い。しかしジアミンとテトラカルボン酸二無水物の仕込み比を1:1からジアミンリッチあるいは酸二無水物リッチにずらすことによって、両末端にアミノ基または酸無水物基を有するポリイミドを比較的容易に合成することができる。

本章では、両末端にアミノ基または酸無水物基を有するイミド化合物をエポキシ樹脂に混合し、ブレンド硬化物の高次構造と力学的特性について検討した。またこれらの特性に及ぼす硬化温度、イミドの分子量、末端基の種類の影響についても検討した。破壊の機構について、第2章では破壊靱性試験後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から議論したが、本章ではSEM像に加えて、圧縮試験あるいはダブルノッチ付き4点曲げ試験により、さらに詳しく検討した[8]。

## 2. 実験

エポキシ樹脂オリゴマーとしては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA; エピコート # 828, 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量  $190 \pm 5$ ) を用いた。硬化剤としては、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS, 東京化成工業製) を精製せずそのまま用いた。イミド化合物としては、末端に反応性のないポリスルホンエーテルイミド (PSIL (S-63L;  $M_n=16700$ ,  $M_w=35500$ )) と、イミド合成原料のアミン、酸無水物の仕込み混合モル比を 1:1 からずらすことにより得られた、両末端アミノ基スルホンエーテルイミド (SINH (H07H;  $M_n=18700$ ,  $M_w=54100$ )) および SINL (H07LA;  $M_n=3700$ ,  $M_w=5700$ ) の2種類) および両末端酸無水物スルホンエーテルイミド (SICH (H08CH;  $M_n=14200$ ,  $M_w=25600$ ))、および SICL (H08CL;  $M_n=4000$ ,  $M_w=5200$ ) の2種類) の合計5種類 (いずれも新日本理化製) を用いた。これらの化合物の化学構造を以下に示す。





用いたイミド化合物の分子量が比較的大きく、末端基の比率が小さいため、イミド化合物の添加の有無あるいはイミド化合物の種類とは無関係に、硬化剤の添加量は化学当量であるDGEBA:DDS=100:33とした。イミド化合物の混合率は反応性の有無に関わらず20wt%とした。

イミド混合エポキシ樹脂の調製方法は、以下のとおりである。反応性のないポリイミドを用いた場合、DGEBA/DDSを130℃付近で熔融混合し、これをジクロロメタンに溶解したポリイミドとともに混合溶液（約20wt%溶液）とした。注型後、溶媒を蒸発させ、減圧脱泡した後、所定温度の硬化炉中で硬化させた。末端反応性イミドを用いた場合、まずDGEBAと末端反応性イミドを130℃付近で熔融混合し、130℃にて3時間反応させた後、さらに硬化剤を130℃付近で熔融混合した。三成分混合物を注型後、減圧脱泡した後、硬化させた。樹脂の硬化条件は、

(i)160℃ 6時間 + 200℃ 3時間、あるいは(ii)200℃ 6時間、のいずれかの条件で行った。

樹脂硬化物の破壊靱性値の測定は以下の条件で行った。試験片の寸法は40(w) x 6(h) x 3(t) mmとし、スパン24mm、クロスヘッド速度0.5 mm/min、23℃において、三点曲げ法(SEN3B)により測定した。

圧縮試験は、6(w) x 16(h) x 3(t) mmの試験片を用いて、温度23℃、クロスヘッド速度0.5 mm/min、の条件で行った。

ダブルノッチ付き4点曲げ試験(DN4PB)は、文献[9]に準じて行ったが、その概略図をFig.1に示した。短冊状の試験片の同じ端面に、2つのほぼ等しいクラックを入れ、4点曲げにより、片方のクラックが破断するまで荷重を加えた。破断せずに残ったもう一方のクラック(sub-critical crack)の先端付近には、破断直前の変形領域"process zone"が含まれるため、破壊の機構を検討する上で有効な情報が得られる。sub-critical crackを含む試料の中心平面付近を100 μm程度に薄く切り出し、研磨して偏光顕微鏡を用いて透過光により観察した。

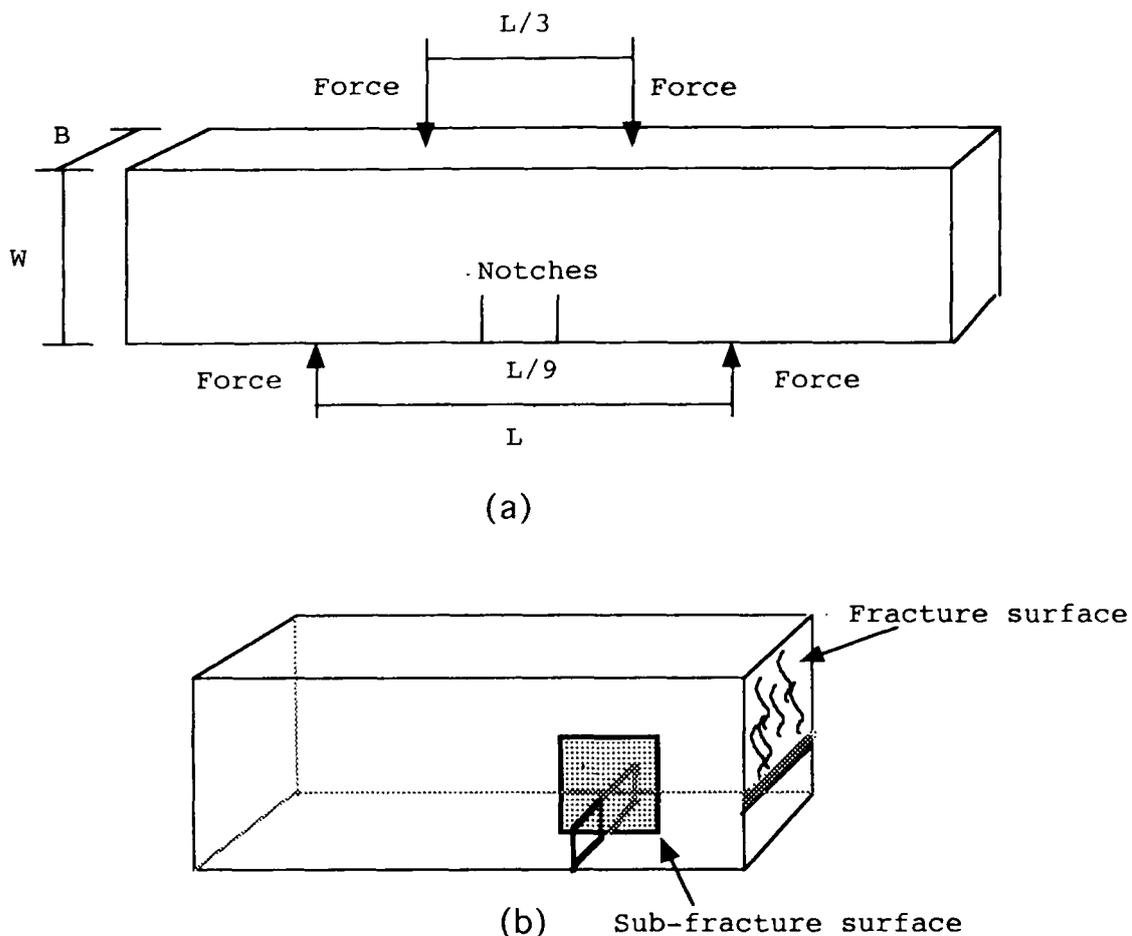


Fig.1 (a) Schematic diagram of the DN-4PB geometry ;  $L=38\text{mm}$ ,  $W=6\text{mm}$ ,  $B=3.0\text{mm}$ , (b) Fracture surfaces in the DN-4PB specimen.

硬化物から  $20\text{mm} \times 10\text{mm}$  程度の大きさの試料を切り出し、予め切り欠きを入れた後、液体窒素中で十分冷却し、ハンマーとカッターナイフを用いて、室温において試料を切り欠き部分からすばやく破断し、平滑な破断面を作製した（詳細は第1章を参照）。平滑な破断面および SENB 測定後の破断面について、SEM により形態観察した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 イミド混合エポキシの相構造

DGEBA/DDS/PSIL および DGEBA/DDS/末端反応性イミド混合系は、硬化の初期段階ではいずれも透明で相溶であった。SINL および SICL 混合系硬化物については、いずれの硬化条件でも、SEM 観察した限りでは相分離構造は認められなかった。用いた末端反応性イミドの分子量が小さい場合、エポキシ中に相溶したまま硬化するものと考えられる。PSIL, SINH, SICH 混合系については硬化の途中で相分離が生じた。PSIL, SINH, SICH と DGEBA/DDS の混合系硬化物を液体窒素で冷却後破断した、平滑な破断面の SEM 写真を Fig.2 に示す。

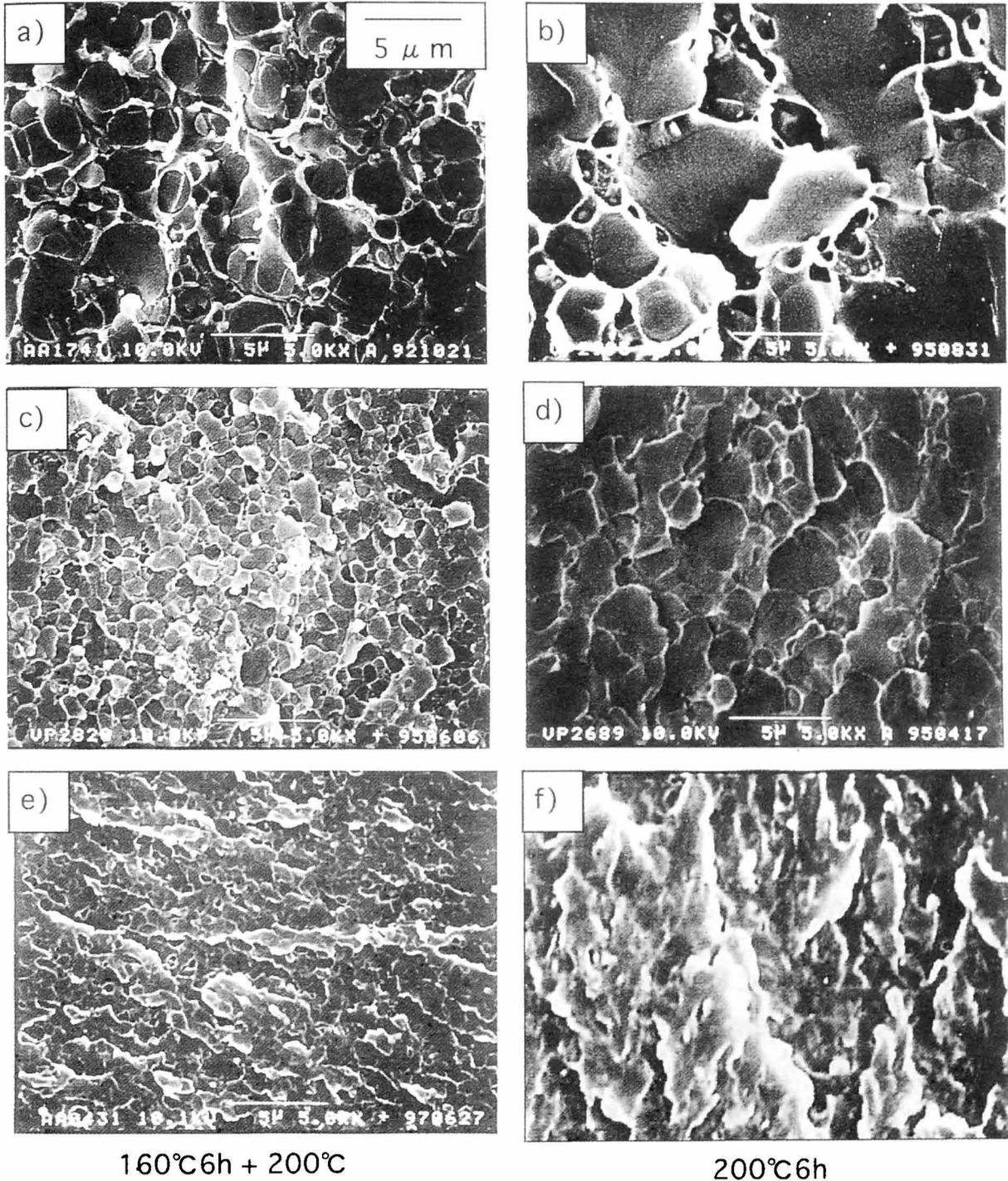


Fig. 2 SEM micrographs observed for the surface fractured after cooling down to 77K, (a) DGEBA/DDS/PSIL20wt% cured at 160°C 6h + 200°C 3h, (b) DGEBA/DDS/PSIL20wt% cured at 200°C 6h, (c) DGEBA/DDS/SINH20wt%, pre-reacted SINH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 160°C 6h + 200°C 3h, (d) DGEBA/DDS/SINH20wt%, pre-reacted SINH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 200°C 6h (e) DGEBA/DDS/SICH20wt%, pre-reacted SICH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 160°C 6h + 200°C 3h, (f) DGEBA/DDS/SICH20wt%, pre-reacted SICH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 200°C 6h.

破断面をジクロロメタンでエッチングするとイミドだけが溶出し、エポキシリッチ相だけが残るため、エッチング処理した後SEM観察することにより、相の成分を確認することができた。Fig.2で白く見える部分はイミドリッチ相、黒っぽく見える部分はエポキシリッチ相であることがわかった。Fig.2a, b, dでは、エポキシリッチ相の形状はいびつであり、共連続相構造またはそれに近い構造であると考えられる。Fig.2cは、イミドリッチ連続相中に粒子径のそろったエポキシリッチドメインが見られる逆海島構造であり、Fig.2e, fも類似しているが、エポキシリッチ相とイミドリッチ連続相の界面が不明瞭になっている。このような相構造は、スピノーダル分解による相分離とエポキシの硬化反応との競合によって決まると考えられているが[4]、ブレンド系が極端に粘度の異なる二相に相分離したときにも類似のスポンジ状相構造が見られることがわかっている[10]。

Fig.1において初期硬化温度が高くなると、いずれの混合系でもエポキシリッチ相(ドメインの粒子径)は大きくなっている。硬化反応にくらべて相分離の方が温度依存性が大きく、硬化温度が高い場合、相構造が固定されるまでの構造の時間発展が速いため、相構造のサイズが大きくなるものと考えられる。

PSIL, SINH, SICHの分子量が少しずつ異なるため詳細な議論はできないが、末端の反応性が異なることによってエポキシとの相溶性が異なり、Fig.2のようにイミド混合系硬化物の相構造に影響を及ぼすものと考えられる。また、末端反応性イミド混合系では、イミドの反応性末端とエポキシ相との間で反応が生じ、ブロック共重合体に近い構造をとっているため、PSIL混合系とは異なった相構造を示すものとも考えられる[11-12]。

## 3.2 イミド混合エポキシの力学的特性

### 3.2.1 破壊靱性

DGEBA/DDSおよびイミド20wt%混合硬化物についての破壊靱性試験の結果をFig.3に示す。末端に反応性を有し、分子量がPSILと同程度のSINH, SICHを混合した系では、PSIL混合系よりも応力拡大係数 $K_{Ic}$ が増大した。第2章で示したように、混合したイミドの分子量の相違によって $K_{Ic}$ は異なり、分子量が大きい場合、ブレンド系硬化物の $K_{Ic}$ は大きくなることがわかっている。PSIL, SINH, SICHの分子量が異なっているため、 $K_{Ic}$ が異なるものと予想されるが、3種類のイミドでは最も分子量の小さいSICH混合系において $K_{Ic}$ が最大となっており、むしろ末端反応性基の導入によって $K_{Ic}$ が増大したものと考えられる。この混合系の場合、末端反応性基の効果としては、

反応性なし $\leq$ アミノ基末端 $<$ 酸末端  
と考えられる。

末端反応性のないポリイミドを混合した硬化物(DGEBA/DDS/PSIL)について、初期硬化温度の違いによって、動的粘弾性における $\tan \delta$ の温度分散がどう変化するか測定し、その結果をFig.4に示した。第1章で述べたように、ポリイミドリッチ相の $T_g$

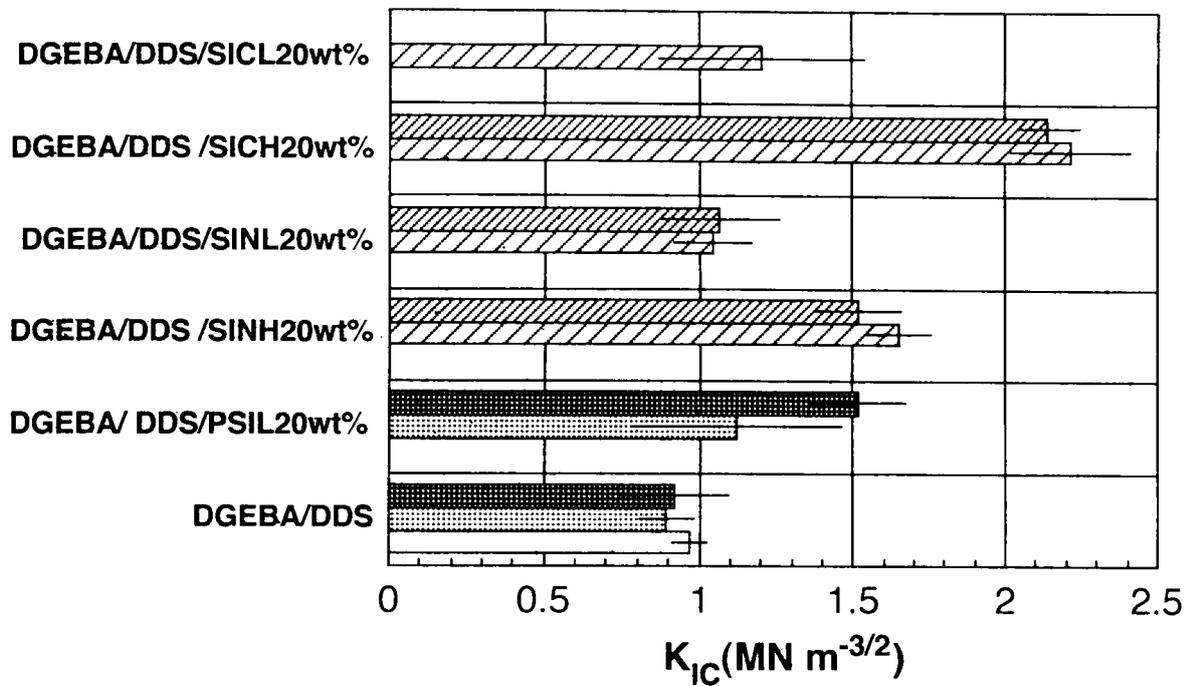


Fig.3 The effect of curing conditions and type of imide compounds on fracture toughness of modified epoxy samples. Curing conditions; (□) 130°C 12h + 200 °C 3h, (▤) 160°C 6h + 200°C 3h, (■) 200°C 6h, (▥) pre-reacted at 130°C 3h and cured at 160°C 6h. + 200°C 3h, (▧) pre-reacted at 130°C 3h and cured at 200°C 6h.

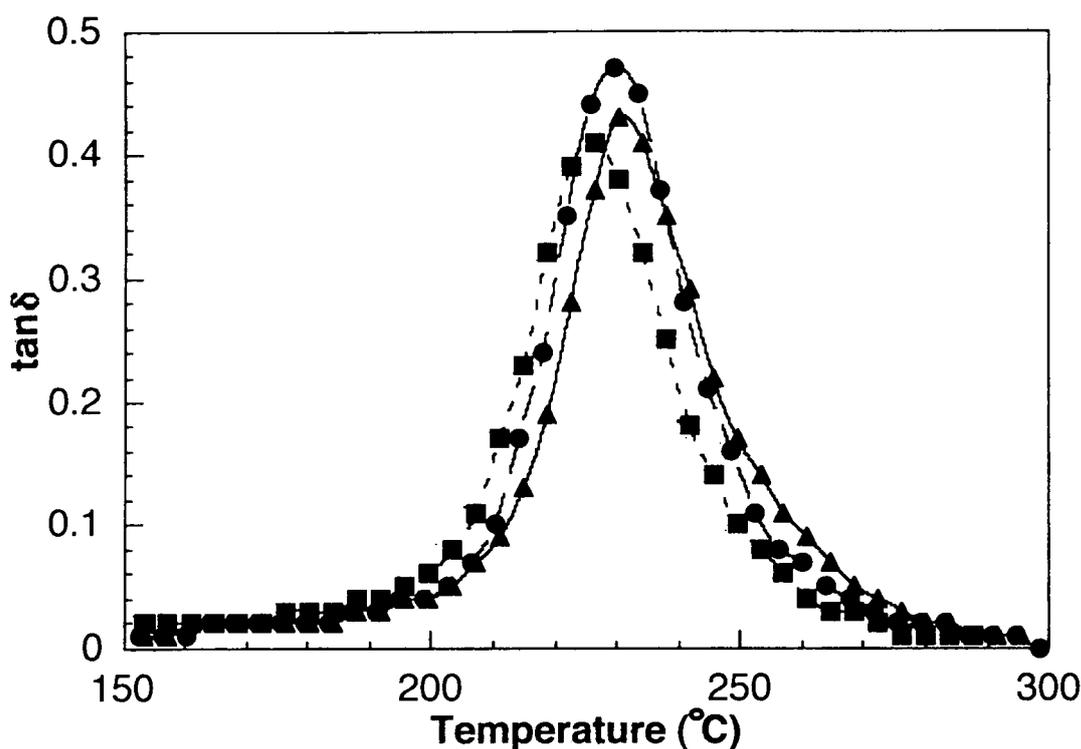


Fig. 4 Effect of initial curing temperature on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS/PSIL 20wt%, cure conditions

■ 130°C 12h + 200°C 3h, ● 160°C 6h + 200°C 3h, ▲ 200°C 6h.

に基づく緩和は260-270°C付近にショルダーとして観察されるが、このショルダーは初期硬化温度が高い硬化物ほど顕著であった。初期硬化温度が高いほど、相分離が進行した段階で構造が固定され、ポリイミドリッチ相はよりポリイミドリッチになっているものと考えられる。また、第2章で述べたように、末端反応性のないポリイミド/エポキシ混合系では、初期硬化温度が高いほど $K_{Ic}$ の値は大きいという傾向が認められた。これは、ポリイミドリッチ相中のポリイミド濃度がより高くなっており、エポキシ/ポリイミド間の副反応も生じやすいためと考えられる。

一方、DGEBA/DDS/SINH 20wt%混合系についても初期硬化温度の違いによって、動的粘弾性における $\tan \delta$ の温度分散がどう変化するか測定し、結果をFig.5に示した。反応性イミド混合系の場合、動的粘弾性による $\tan \delta$ の温度分散の測定結果では、イミドリッチ相の $T_g$ に基づく260-270°C付近のショルダーは、初期硬化温度が違ってほとんど差は認められなかった。またFig.3において、初期硬化温度の相違によって $K_{Ic}$ の値に顕著な差は認められなかった。岸らも同様の結果を報告している[13]。エポキシ網目鎖に末端基が組み込まれるため、初期硬化温度の相違によってイミド濃度の差が現れにくく、エポキシの架橋密度の影響が現れるためではないかと考えられる。

硬化物に相分離構造の認められなかったSINL, SICL混合系の場合、 $K_{Ic}$ の値はDGEBA/DDSと比較して顕著には増大していない。これらの系の破壊靱性試験後の破断面は鏡面に近い状態であった。破壊靱性を向上させるためにはある程度相分離が進

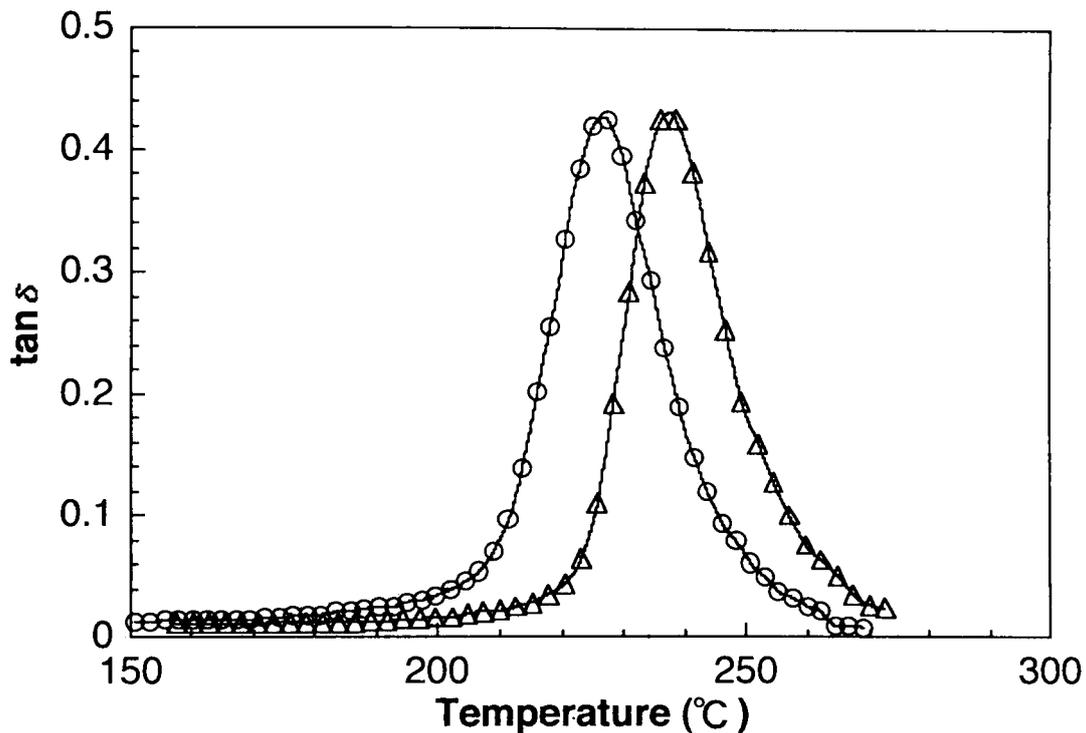


Fig. 5 Effect of initial curing temperature on  $\tan \delta$  curves measured for DGEBA/DDS/SINH 20wt%, cure conditions

○ pre-reacted at 130°C 3h and cured at 160°C 6h + 200°C 3h, △ pre-reacted at 130°C 3h and cured at 200°C 6h.

行した段階で構造を固定する必要があるものと考えられる。

PSIL, SINH, SICH 混合系硬化物について、破壊靱性試験後の破断面を SEM 観察し、その結果を Fig.6 に示す。K<sub>IC</sub> が大きな値を示した系では、破断面においてイミドリッチ相が引き延ばされ、荒れ方が大きくなっており、イミドリッチ相の塑性変形が破壊靱性の向上に寄与していると考えられる [6]。SINH, SICH 混合系ではイミドリッチ相とエポキシリッチ相との界面接着性が向上し、イミドリッチ相の塑性変形に加えて、エポキシ粒子の変形の効果も靱性の向上に寄与しているものと考えられる [13]。

### 3.2.2 圧縮試験

エポキシ樹脂の引張り試験などでは通常脆性破壊するため降伏点を示さないが、圧縮試験では降伏し、圧縮降伏強度 ( $\sigma_y$ ) が求められる。DGEBA/DDS およびイミド混合エポキシについて得られた  $\sigma_y$  を Fig.7 に示す。 $\sigma_y$  は DGEBA/DDS とくらべて、イミドの混合によって低下している。これはイミド混合によって、より変形しやすく、延性が増加したためと考えられる [14]。クラック先端付近における塑性変形領域の長さ ( $R_p$ ) は、次式によって  $\sigma_y$  と関係付けられる [15]。

$$R_p = (\pi / 8) \cdot (K_{IC} / \sigma_y)^2 \quad (1)$$

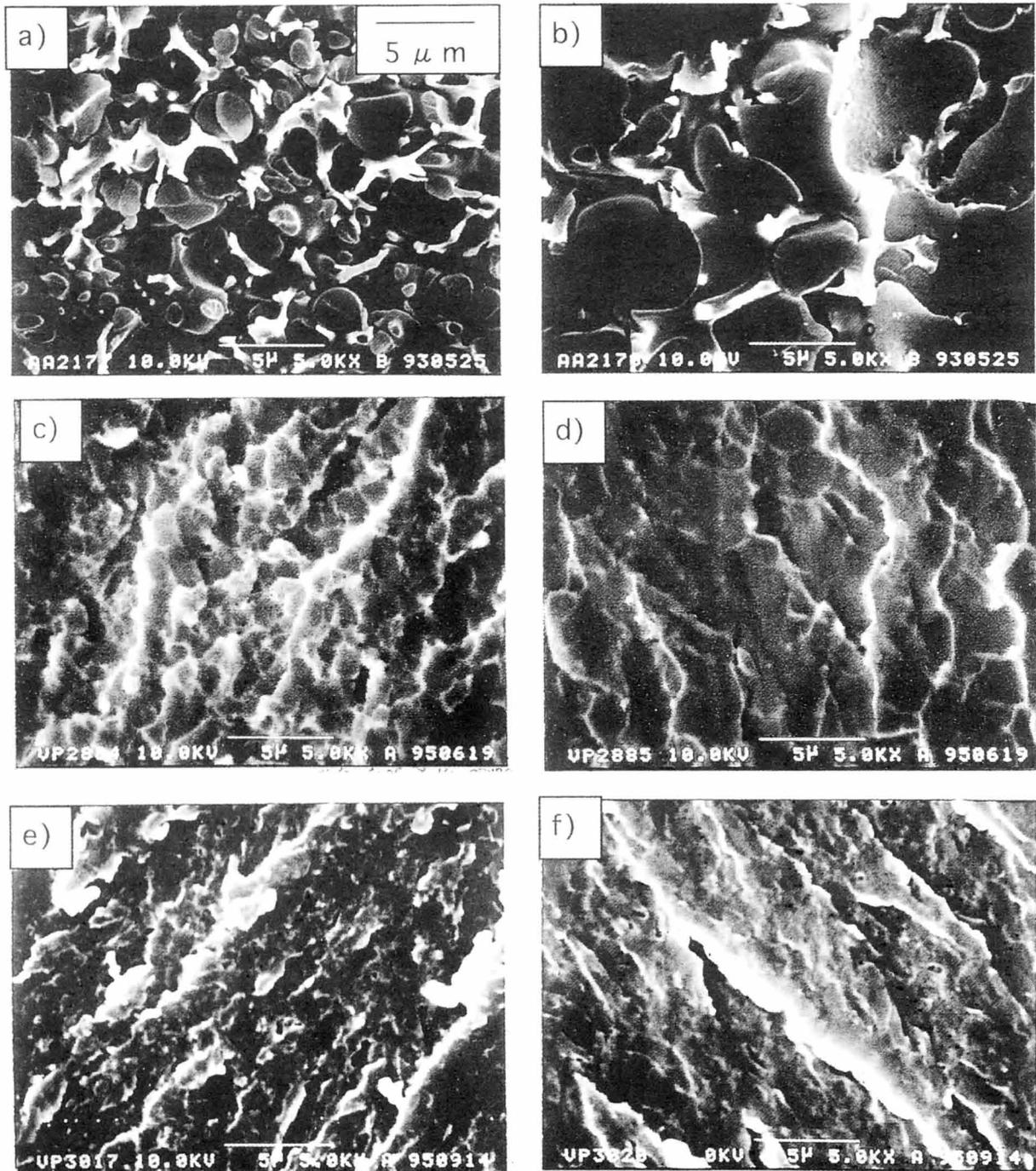


Fig. 6 SEM micrographs observed after the toughness tests. (a) DGEBA/DDS/PSIL20wt% cured at 160°C 6h + 200°C 3h, (b) DGEBA/DDS/PSIL20wt% cured at 200°C 6h, (c) DGEBA/DDS/SINH20wt%, pre-reacted SINH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 160°C 6h + 200°C 3h, (d) DGEBA/DDS/SINH20wt%, pre-reacted SINH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 200°C 6h (e) DGEBA/DDS/SICH20wt%, pre-reacted SICH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 160°C 6h + 200°C 3h, (f) DGEBA/DDS/SICH20wt%, pre-reacted SICH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 200°C 6h.

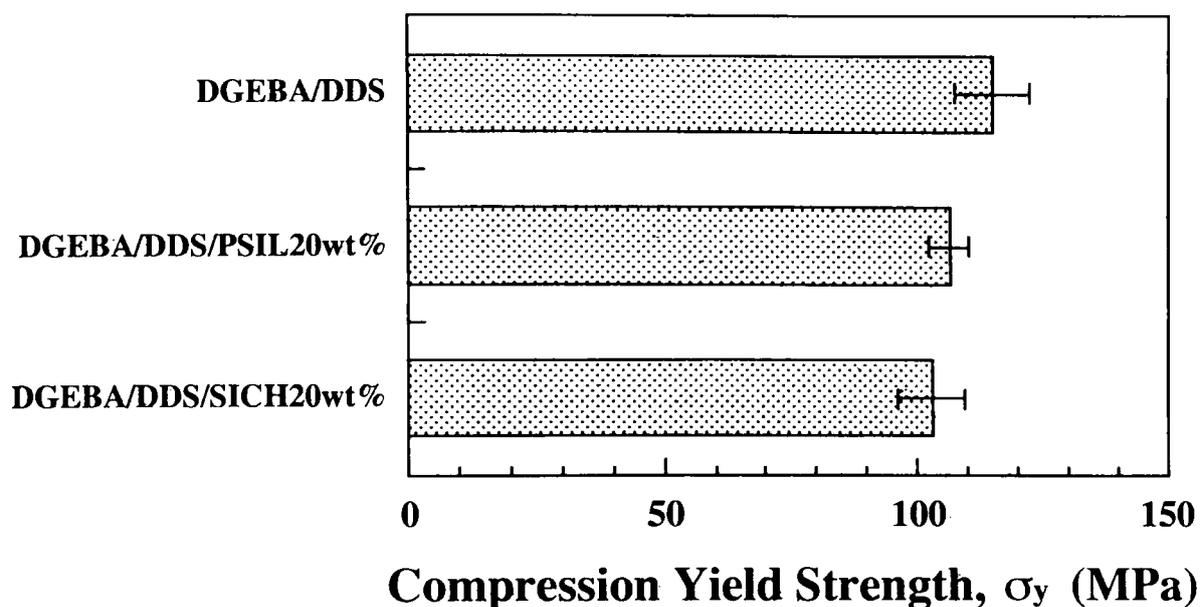


Fig.7 Compression yield strength  $\sigma_y$  obtained for cured epoxy and imide modified epoxy.

(1)式を用いて $R_p$ を求めた結果、DGEBA/DDSについては $24 \mu\text{m}$ 、DGEBA/DDS/PSILについては $94 \mu\text{m}$ 、DGEBA/DDS/SICHについては $182 \mu\text{m}$ であり、破壊靱性が大きいものほど、クラック先端付近の塑性変形が起りやすいと考えられる。

### 3.2.3 DN4PB 試験後の偏光顕微鏡観察

DN4PB 試験後、偏光下で顕微鏡観察した結果を Fig.8 に示す。偏光下での観察において、明るい干渉縞の見える部分は、荷重がかかった際に残留応力が残っている領域と、クラック進展時にせん断変形した領域の両方であると考えられる [9]。Fig.8 より、イミドを混合した系では、干渉縞が大きく広がっており、DGEBA / DDS よりもせん断変形領域が広がっているものと考えられる。この結果は、Fig.6 および (1) 式より得られた  $R_p$  の結果と一致し、破壊靱性が大きいものほど、クラック先端付近での塑性変形が起りやすいと考えられる。

## 4. まとめ

エポキシ樹脂の破壊靱性を向上させることを目的としてイミド化合物を混合し、硬化物の相構造、物性に及ぼすイミドの末端反応性基の影響について検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) 混合したイミド化合物の分子量、末端反応性基の相違によって、硬化物の相構造は変化することがわかった。
- 2) 混合したイミド化合物の分子量が小さい (~数千) 場合、硬化物に相分離構造は認められず、破壊靱性値の顕著な向上は認められなかった。

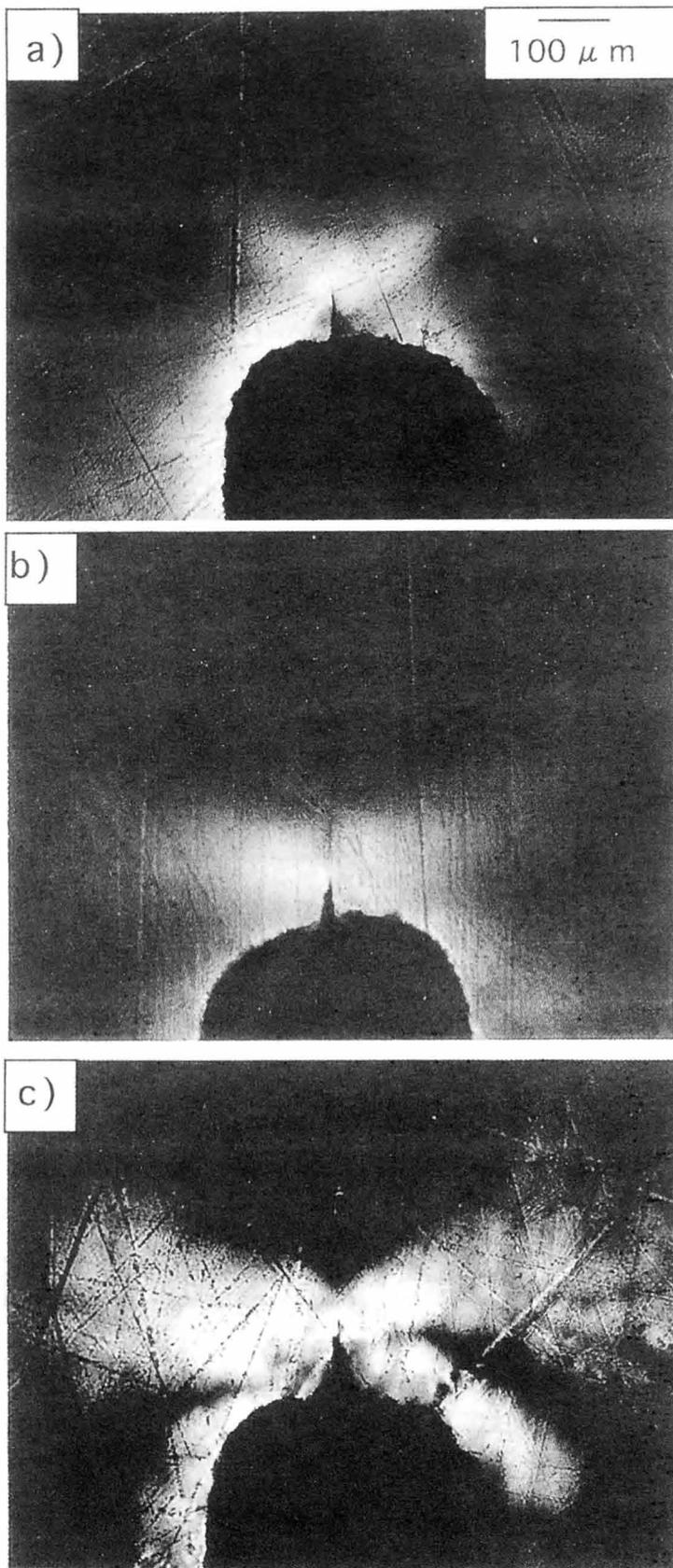


Fig.8 Optical micrographs, observed under cross-polarized light, of a thin section from mid-plane and near the crack tip of a DN-4PB sample, (a) DGEBA/DDS cured at 160°C 6h + 200°C3h, (b) DGEBA/DDS/PSIL20wt% cured at 160°C 6h + 200°C3h, (c) DGEBA/DDS/SICH20wt%, pre-reacted SICH20wt%/DGEBA at 130°C 3h and cured at 160°C 6h + 200°C3h.

3) PSILと同程度の分子量で末端反応性の異なるイミド化合物を混合した場合、末端反応性基の相違によって硬化物の相構造は異なり、反応性基がある場合にはエポキシ相とイミド相の界面が不明瞭になる傾向が見られた。末端反応性の相違によって、硬化物の破壊靱性値に差が認められ、今回の系では反応性なし $\leq$ アミン末端 $<$ 酸末端であった。

4) 圧縮降伏応力あるいはDN-4PB試験後の偏光顕微鏡観察の結果から、破壊靱性値が大きいものほど、クラック進展時のせん断変形による塑性変形領域が大きいことがわかった。

## 5. 参考文献

- [1] 三崎敏一, 広畑健, 北川博, 福田辰弥, 吉井稔, 材料, 35, 1399 (1986).
- [2] A.F.Yee, R.A.Pearson, *J.Mater.Sci.*, 21, 2462 (1986).
- [3] C.B.Bucknall I.K.Partridge, *Polymer*, 24, 639 (1983).
- [4] K.Yamanaka, T.Inoue, *Polymer*, 30, 662 (1989).
- [5] C.B.Bucknall and A.G.Gilbert, *Polymer*, 30, 213 (1989).
- [6] 村上惇、D.Saunders, 大石健一、吉識忠継、斉藤誠、渡部修、竹澤誠、日本接着学会誌 27, 364 (1991).
- [7] D.J.Hourston, J.M.Lane, *Polymer*, 33, 1379 (1992).
- [8] 木本正樹、水谷 潔、吉岡弥生、浅尾勝哉、大西 均, 日本接着学会誌 34, 345 (1998).
- [9] H.J.Sue, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 270 (1991).
- [10] 田中肇、高分子学会年次大会要旨集 46, 70 (1997). H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 787 (1996).
- [11] B.S.Kim, T.Chiba, T.Inoue, *Polymer*, 36, 43 (1995).
- [12] R.W.Venderbosch, H.E.H.Meijer, P.J.Lemstra, *Polymer*, 35, 4349 (1994).
- [13] 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)
- [14] H.Kishi, Y-B.Shi, J.Huang, A.F.Yee, *J. Mater. Sci.*, 32, 761 (1997).
- [15] K.Mizutani, M.Yoshi, *J.Mater.Sci.*, 23, 3501 (1988).



## 第4章

### 液晶性ポリエステル/ポリカーボネートブレンド物射出成形品の 高次構造と力学的特性

#### 1. 緒言

合成高分子材料の用途が広がるとともに、要求される性能、機能が高度化、多様化している。たとえば耐熱性と成形加工性、高弾性率とタフネスなど一見相反する特性を両立することが求められ、単一の材料では対応しにくい状況となっている。また、経済効率が求められ、合成手法による新規高分子材料の開発は困難になりつつあり、既存の2成分以上の高分子を複合化し、新規素材として利用する”ポリマーアロイ”の考え方が指向された。

第1章から第3章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相溶性と相構造、力学的特性などについて検討し、硬化前の相溶性および樹脂系の硬化反応性によって相構造がきまること、構成するエポキシあるいはポリイミドの破壊靱性が大きいほど混合系の破壊靱性は大きいこと、ポリイミド相とエポキシドメインの間の界面接着性が破壊靱性と関係していること、エポキシ/ポリイミドの相溶性および系の硬化反応性の相違によって、相分離と構造固定のタイミングが異なり、相構造および破壊靱性が異なること、エポキシ/ポリイミドの相溶性および相構造は、ある適切な範囲にある場合に靱性の向上が認められること、などの知見を得た。これらの結果からもわかるように、ポリマーアロイでは、混合するポリマーの相溶性や相構造が材料の力学的特性に大きく寄与する。

材料の力学的特性を向上させるには、一般に剛直で、高結晶性の構造を有するポリマーを一成分として用いることが望ましい。熔融時に液晶性を示す、サーモトロピック液晶高分子(LCP)は、熱可塑性高分子の主要な成形方法である射出成形を行う際の剪断力によって容易に配向し、剛直な分子骨格により高強度、高弾性率を示す。高分子自体で強化されるので、自己強化型高分子と称され、繊維強化プラスチック(FRP)の様に不均一でない、均一系強化材料として注目されている。また、耐熱性高分子は一般に剛直な分子骨格を有し、軟化点あるいは融点は高いが、熔融粘度も高いため、成形加工性に劣る場合が多いが、LCPは優れた耐熱性を示すにもかかわらず、熔融粘度が低く、成形性が良好である。

一方、LCPの問題点としては、熔融成形時の流れ方向と直角方向とで成形品の強度などの異方性が大きく、表面がフィブリル化しやすい、ウェルド強度が低いなどがあるが、フィラーを添加したり、金型設計、製品形状の工夫などの方法で対処することによって、強度を必要とする自動車部品、精密部品などに用いられている。

最近、LCPの異方性の改善、あるいは汎用エンジニアリングプラスチックの力学的、熱的特性の向上を目的として、LCPと汎用エンジニアリングプラスチックのポリマーブレンドについての研究が行われている。例えば、無定形ポリアミド[1]、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン[2]などをLCPとブレンドした場合、強度、弾性率が向上したり、熔融粘度が低下することが報告されている。半芳香族LCPを全芳香族LCPとブレンドして、耐熱性が向上した例も報告されている[3]。また、LCPとエンジニアリングプラスチックのポリマーブレンドは、LCPの強度の異方性と再熔融成形が可能な点を活かして、リサイクルが困難なFRPの代替材料としても期待されている[4]。

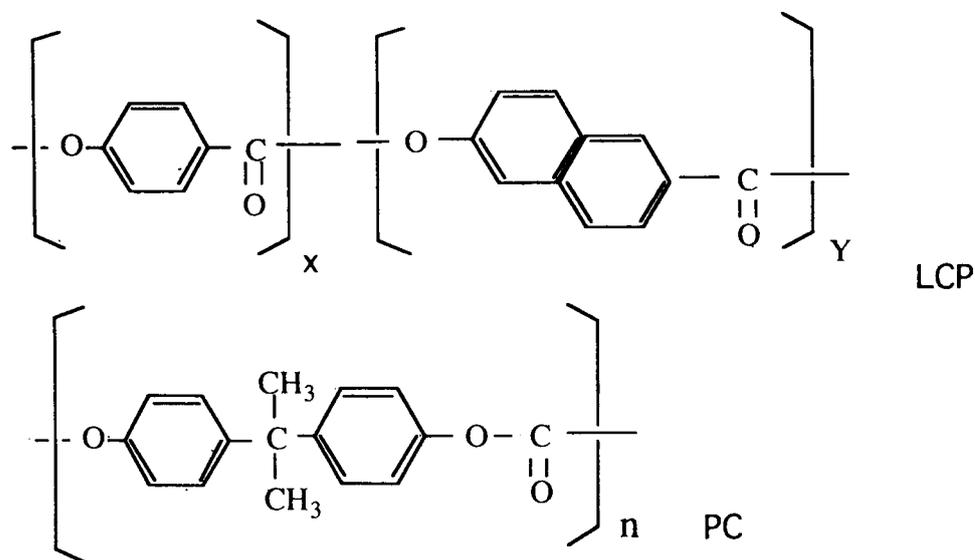
射出成形法では、熔融樹脂が金型内部に入ると、金型に接する温度の低い部分から固化し始め、樹脂の内部はゆっくりと冷やされる。従って、射出成形品の外側と内側では結晶化度や配向などが異なり、特有のスキン・コア構造をとることが知られている。先にも述べたように、ポリマーアロイでは、相構造が材料の力学的特性に大きく寄与するが、ポリマーアロイなどの複合材料におけるスキン・コア構造については詳しく調べられているとはいえず[5]、ブレンド物中におけるLCP成分の結晶化度や分子配向、スキン・コア構造と物性との関係についての検討が必要と思われる。

第4章ではLCPとポリカーボネート(PC)との種々の組成比のブレンド物射出成形品について、スキン、コア構造を含めた高次構造、および熱的、力学的特性の検討を行った[6]。

## 2. 実験

### 2.1 試料

LCPとしては全芳香族液晶性ポリエステルp-ヒドロキシ安息香酸-2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸共重合体(ベクトラ A950、ポリプラスチック社製)を、PCとしてはビスフェノールA骨格をもつもの(ユピロンS300、三菱化学製)を用いた。これらの化学構造式を以下に示す。



ポリマーブレンドの調製は、所定重量比の2種類のポリマーをラボプラストミル(東洋精機製作所製)、または一軸押出し機(中央機械製作所製 直径40mm)により290℃で溶融混練して行った。ラボプラストミルにより得たブレンド物は、粉碎後DSC測定用試料とした。一軸押出し機から押し出されたブレンド物は、水冷した後、ペレタイザーでペレット化し、120℃で乾燥後、射出成形機(名機製作所製M-50A-DM)により試験片に成形した。成形条件は、滞留時間4分、樹脂温度290℃、金型温度100℃、射出圧は140kg/cm<sup>2</sup>とした。ポリマーブレンドの調製および成形は、全試料同一条件で行った。

曲げ試験片は、JIS K 7203に基づく長さ80mm×幅10mm×厚さ3mmの標準試験片(長さ方向に溶融流動するサイドゲ-ト金型;試験片A)と、60mm×50mm×2mmの平板(長さ方向に溶融流動するスリットゲ-ト金型)から長さ方向または幅方向に切り出した試験片(50×20×2mm;試験片B)の2種類である。曲げ試験片Aは必要に応じてスキン部分(厚さ0.4mm,切りしろとして0.5mm)とコア部分に切り出した。X線回折測定用試料は、曲げ試験片Aから切り出したものを用いた。

## 2.2 測定

LCP/PC射出成形品のスキン、コアの層構造は実体顕微鏡を用いて、また相分離構造は、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。光学顕微鏡観察用の試料は、試験片を機械加工した後、研磨し、必要な場合はジクロロメタンによりエッチングして観察に用いた。SEM観察用の試料は、曲げ試験片にあらかじめノッチを入れ、液体窒素中で冷却した後、室温にてハンマーとカッターナイフによりすばやく破断し、観察に用いた。転移温度、転移熱量はDSC(セイコーインスツルメンツ製DSC-210)を用いて、昇温速度10℃/min、一回の昇温により測定した。X線回折装置は理学電機製であり線源としてCuK $\alpha$ を用いた。力学的特性はインストロン材料試験機1114型を用いて測定した。曲げ試験はJIS K7203に基づき、試験片Aについてはスパン50mm、歪み速度5mm/min、試験片Bについてはスパン30mm、歪み速度2mm/minで測定した。密度は、JIS K 7112に基づき、水中置換法により20℃において測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 液晶性ポリエステル/ポリカーボネート射出成形品の層構造と結晶化度

LCP/PCポリマーブレンド射出成形品(厚さ3.8mm)の溶融流動方向に垂直な断面についての実体顕微鏡写真の一例をFig.1に示す。LCP70wt%以上では明瞭なスキン層が見られたが、LCP50wt%ではスキン層は薄くなっている。厚さ3.8mmの成形品のスキン層厚さは、LCP=70wt%以上では厚さの約40%(片面約0.8mm)であったが、LCP=50wt%以下では約10%(同約0.2mm)であった。試験片の厚さが薄くなると、コア層の厚さが薄くなる傾向が見られた。

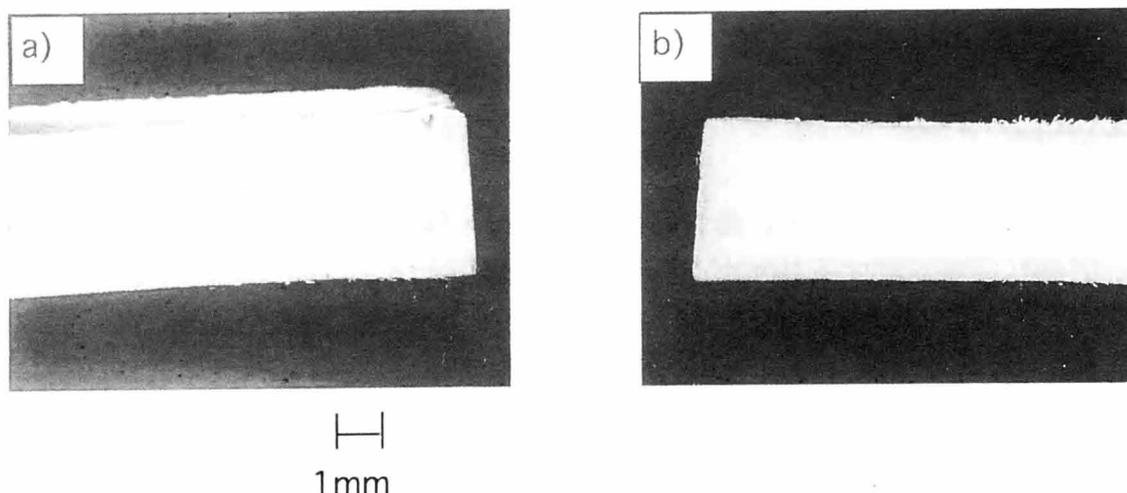


Fig.1 Optical micrographs of injection molded LCP/PC blend in a cross section perpendicular to the melt flow direction (MFD) , (a) LCP=70wt%, (b) LCP=50wt%.

LCP/PCポリマーブレンド射出成形品の破断面を光学顕微鏡およびSEMにより観察した結果の一例をFig.2からFig.7に示す。LCPとPCは相分離しており、白く見える部分がLCP相、黒く見える部分がPC相（またはPCの抜けた部分）である。いずれの試料においても、部分的な成分、形態の偏りは認められず、再現性の良い結果が得られており、混練および成形は満足できるものと考えられる。

LCP70wt%以上では、LCPの連続相にPCが分散している(Fig.2, 3)。しかし、スキン層とコア層ではPCの分散形態がかなり異なっており、スキン層ではPCは流動方向に延ばされたような形態をとり、粒子も小さい(Fig.2(a),(b), 3(a))が、コア層ではPCは不規則な粒子形態をとっており、粒子の大きさも様々である(Fig.2(c),(d), 3(b))。LCPのみの成形品については、溶融成形時の剪断速度の大きい金型壁面近くでは、LCPが容易に流動方向に配向し結晶化もしやすいため、固化した後のスキン層ではLCPの配向が見られるが、流れの中心付近では流れが複雑で剪断速度も小さいため、LCPは配向せず、コア層では配向していないことが知られている[7]。ポリマーブレンドについても、LCPが連続相の場合には同様のことが起こっていると考えられる。

LCP50wt%ブレンド物の場合、スキン相ではLCPがPC連続相中で配向している部分(Fig.4(a), 5(a))と、配向していない部分(Fig.4(b))が混在しており、コア層ではPC連続相にLCPが分散している部分と、LCP連続相中にPCが分散している部分が混在している(Fig.4(c), 5(b))ことから、この組成付近で連続相の転換が起こっていると考えられる。

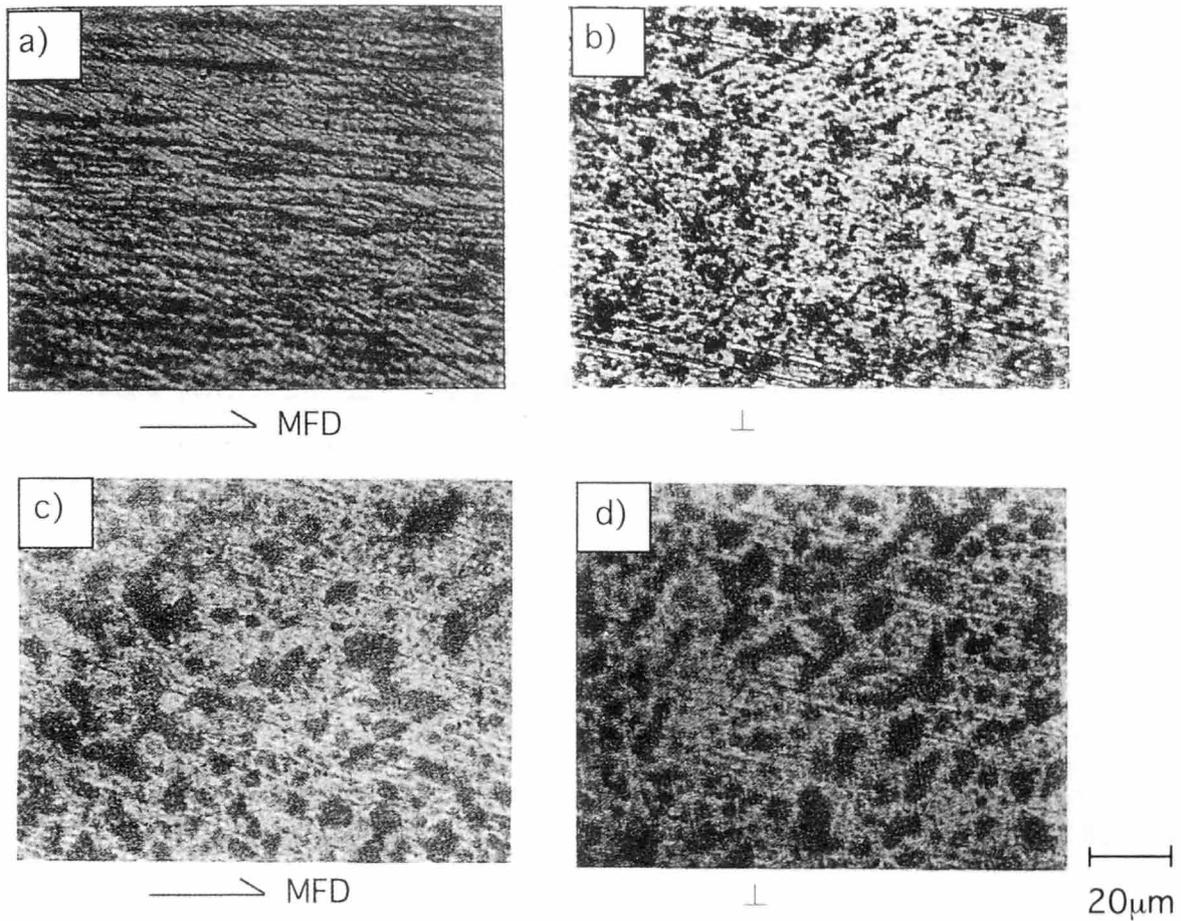


Fig.2 Optical micrographs of injection molded LCP/PC blend (LCP=70wt%) in etched surfaces,

(a) parallel to the MFD in skin layer, (b) perpendicular to the MFD in skin layer, (c) parallel to the MFD in core layer, (d) perpendicular to the MFD in core layer.

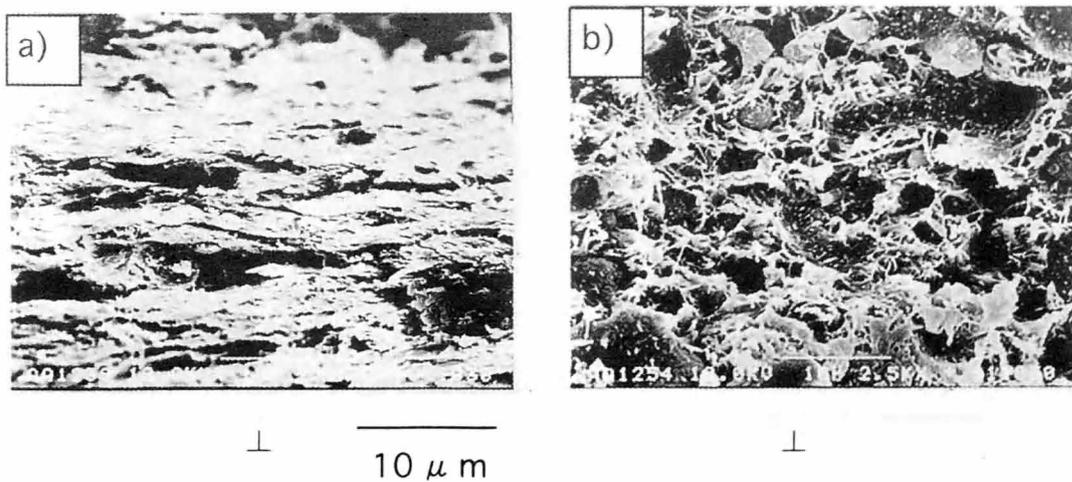


Fig.3 SEM micrographs of injection molded LCP/PC blend (LCP=70wt%) in fractured surfaces, (a) perpendicular to the MFD in skin layer, (b) perpendicular to the MFD in core layer.

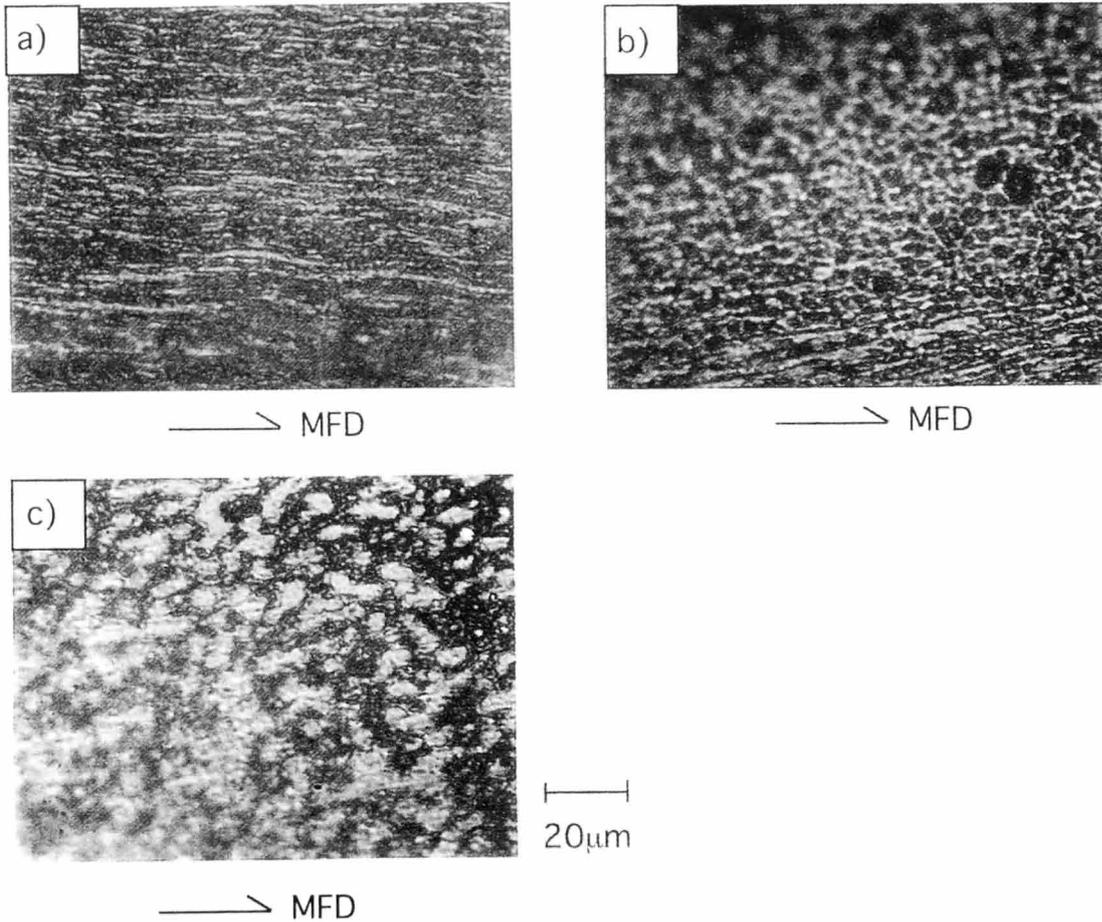


Fig.4 Optical micrographs of injection molded LCP/PC blend (LCP=50wt%) in etched surfaces, (a), (b) parallel to the MFD in skin layer, (c) parallel to the MFD in core layer.

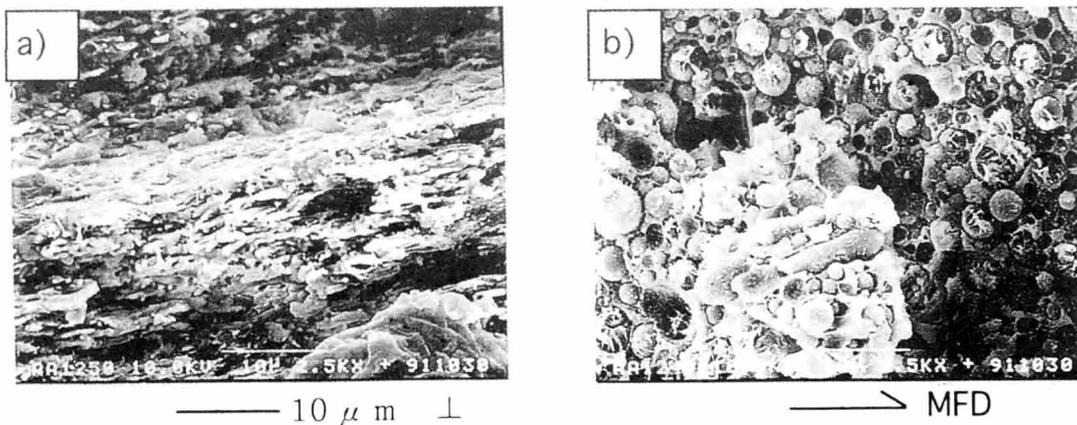


Fig.5 SEM micrographs of injection molded LCP/PC blend (LCP=50wt%) in fractured surfaces, (a) perpendicular to the MFD in skin layer, (b) parallel to the MFD in core layer.

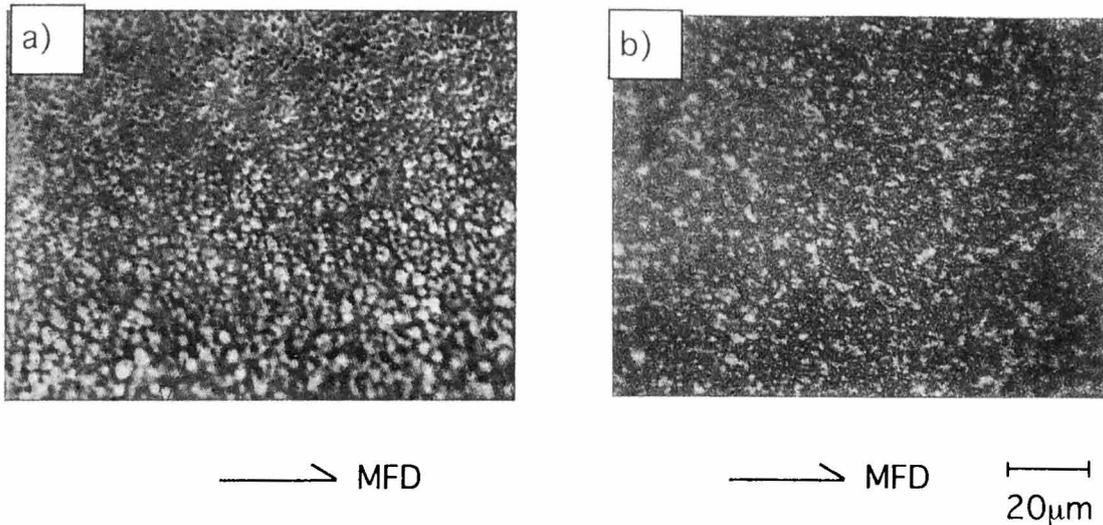


Fig.6 Optical micrographs of injection molded LCP/PC blend (LCP=30wt%) in etched surface parallel to the MFD in (a)skin and (b)core layer.

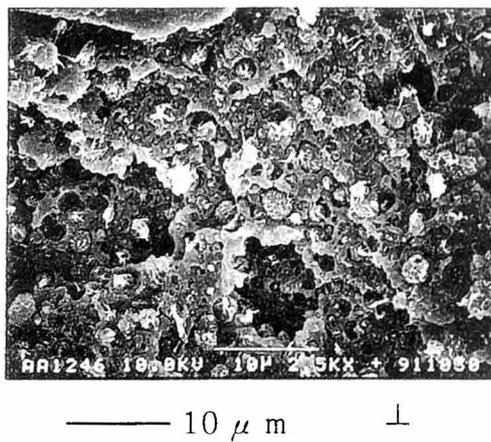


Fig.7 SEM micrographs of injection molded LCP/PC blend (LCP=30wt%) in fractured surfaces, perpendicular to the MFD in core layer.

LCP30wt%以下の場合(Fig.6, 7)、コア層ではPCの連続相中にLCPが粒子状に分散しており、スキン層もコア層とほぼ同じであるが、PC粒子がやや小さい形態であった。LCPが少量成分の場合、流動方向に配向したフィブリル構造をとる報告例[2]と、粒子状の形態をとる例[3]が報告されている。今回の結果は後者に近いが、このような形態の違いは、成形条件の違いによるものと考えられ、切断速度が大きい場合にはフィブリル構造をとると報告されている[8]。

非相溶性ブレンド射出成形品の層構造は、大きく分けてスキン層、コア層および中間層の三つの部分に分けて考えられる場合もあるが [5]、今回の系では中間層の存在は明確ではなかった。しかし、スキン層からコア層へのモルホロジーの変化は急激なものではなく、中間層の一部はスキン層、一部はコア層に含まれているものと考えられる。

LCP/PCポリマーブレンド射出成形品のスキン層を削り取ったコア層だけの試料と、スキン、コア層いずれも含んだ試料全体のそれぞれについて比重を測定した。その結果、比重はLCP重量分率に比例し (LCPの比重; 1.40、PCの比重; 1.20)、いずれのLCP重量分率においても、試料全体とコア層だけの試料とでは比重の差は認められなかった。この結果から、試験片中では層によって組成の偏りは無いと考えられるが、スキン層部分の体積が小さいため、測定精度から考えて層によって結晶化度が異なるかどうかは明確ではない。

ラボプラストミルで混練して得たホモポリマーのDSC測定の結果、PC100wt%では140℃付近にガラス転移点が見られ、LCP100wt%では280℃付近に固相・液晶転移にもとづく吸熱ピークが認められた。ブレンド物では両方の変化が認められ、各転移温度はブレンド組成によってほとんど変化しなかった。以上のことからLCP/PCブレンド系は非相溶であり、特に大きな相互作用も認められないことがわかった。

LCP/PCブレンドの曲げ試験片AについてDSC測定した場合も上記と同様の結果が得られたが、スキン層とコア層では280℃付近の吸熱量 $\Delta H$ (LCPの固相・液晶相転移)に差が見られた。その結果をFig.8に示す。全組成においてスキン層のほうがコア層にくらべて $\Delta H$ は大きくなっている。またいずれの層についても $\Delta H$ は組成から計算によって求められる値(点線)よりも小さくなっている。以上のことから、スキン層の方がコア層よりもLCPの結晶化度が高く、LCP100wt%に比べてブレンド物ではLCPの結晶化度が低下していると考えられる。

曲げ試験片のスキン層とコア層のそれぞれについてX線回折スペクトルを測定した結果をFig.9に示す。スキン層の回折スペクトルは、組成によって(a)のように変化し、ブレンド物ではLCPとPCとの重ね合わせのようなスペクトルが見られた。コア層についても同様の結果が得られている。スキン層とコア層の各スペクトルは、(b) (LCP100%,他の組成でも同様)のように、スペクトル形状の変化はないが、回折強度に差が見られた。このことからスキン層とコア層では、LCPの結晶構造の違いはないが、結晶化度が異なっていることがわかる。LCPの配向方向と垂直方向とでは、(c)のように回折強度に差が認められた。

X線回折測定から得られた、LCP成分の回折強度とブレンド組成との関係を Fig.10 に示す。LCP成分の回折強度は、スキン層のほうがコア層にくらべて大きく、またいずれの層においてもLCP組成から計算によって求められる回折強度(点線)よりも小さくなっている。これらの結果は、先のDSCの結果とも一致している。また、スキン層においてはLCPの配向方向と垂直方向とでは回折強度に差が認められ、LCP成分が少なくなるにつれてその差は小さくなっている。一方コア層では、配向方向と垂直方向とで回折強度に差が認められず、LCPの配向はスキン層においてのみ生じているといえる。この結果は顕微鏡観察の結果(Fig.2・5)とも一致している。

DSCおよびX線回折の結果を用いて、LCP100wt%のスキン層の結晶化度を1として、ブレンド中のLCPの相対的な結晶化度を求め、その結果を Fig.11 に示す。これより、スキン層の方がコア層にくらべて相対結晶化度が高く、スキン層、コア層いずれについても、LCP成分が少なくなると結晶化度が低下する傾向が認められる。

以上より、ブレンド物射出成形品中のLCP成分の相対結晶化度は、スキン層の方がコア層よりも高く、LCP成分の減少につれて相対結晶化度は低下していること、LCPの配向はスキン層においてのみ生じておりLCP成分が少なくなるにつれて配向度が小さくなっていること、が結論できる。

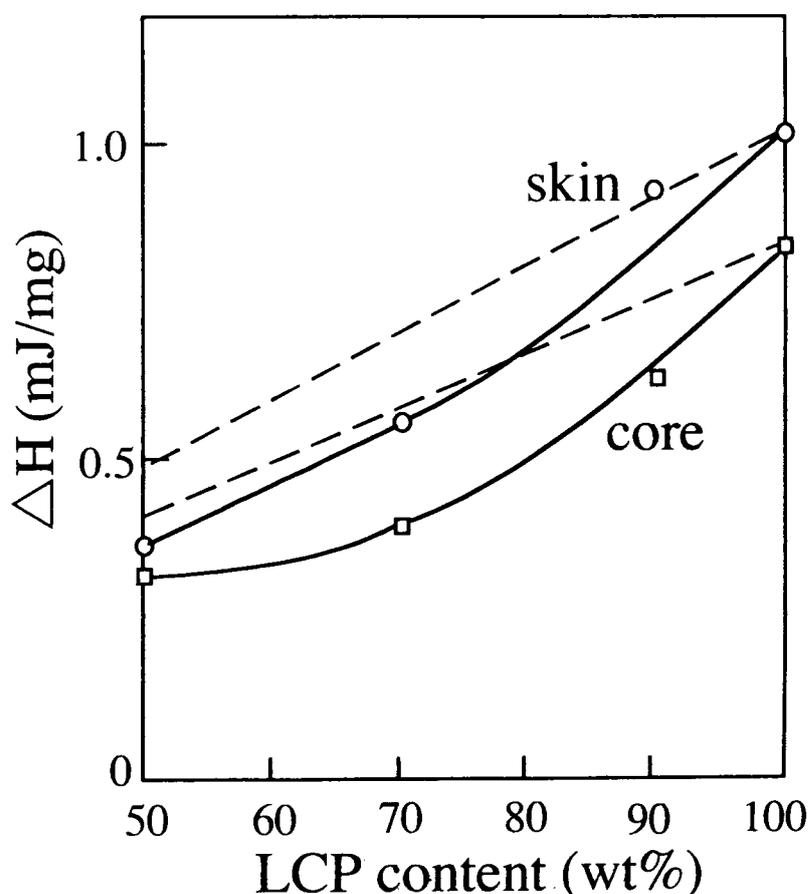


Fig.8: Relation between  $\Delta H$  and LCP content,  
 ○ ; skin layer, □ ; core layer, - - - ; calculated  $\Delta H$ .

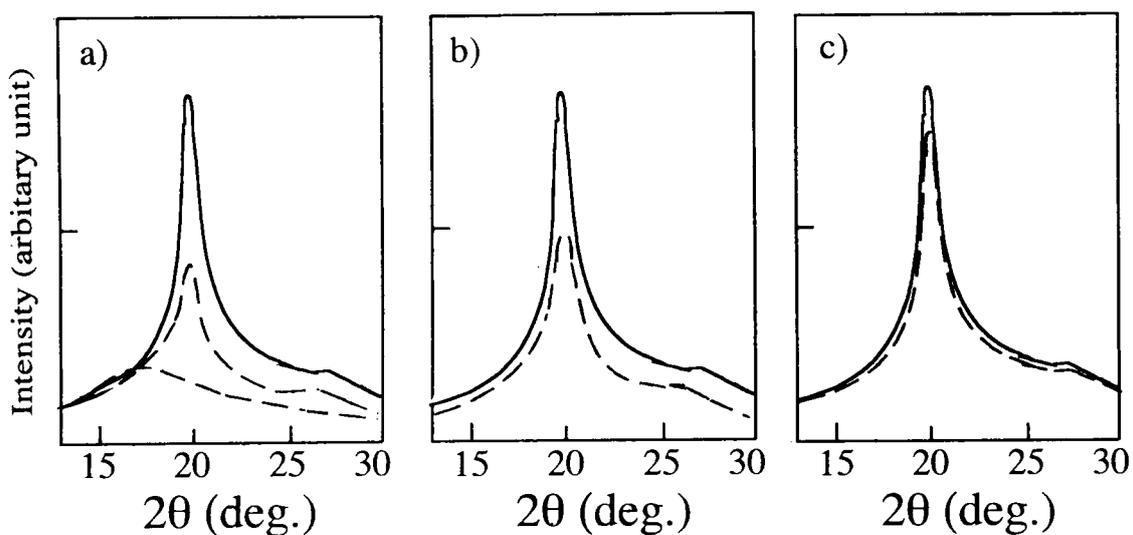


Fig.9 X-ray diffraction spectra measured for LCP/PC blend,  
a) parallel to the MFD in skin layer, — ; LCP=100wt%, - - -; LCP=50wt%, ····;  
LCP=0wt%, b) LCP=100wt% parallel to the MFD, — ;skin layer, - - -; core layer,  
c) LCP=100wt% in skin layer, — ; . parallel to the MFD, - - -; perpendicular to the  
MFD.

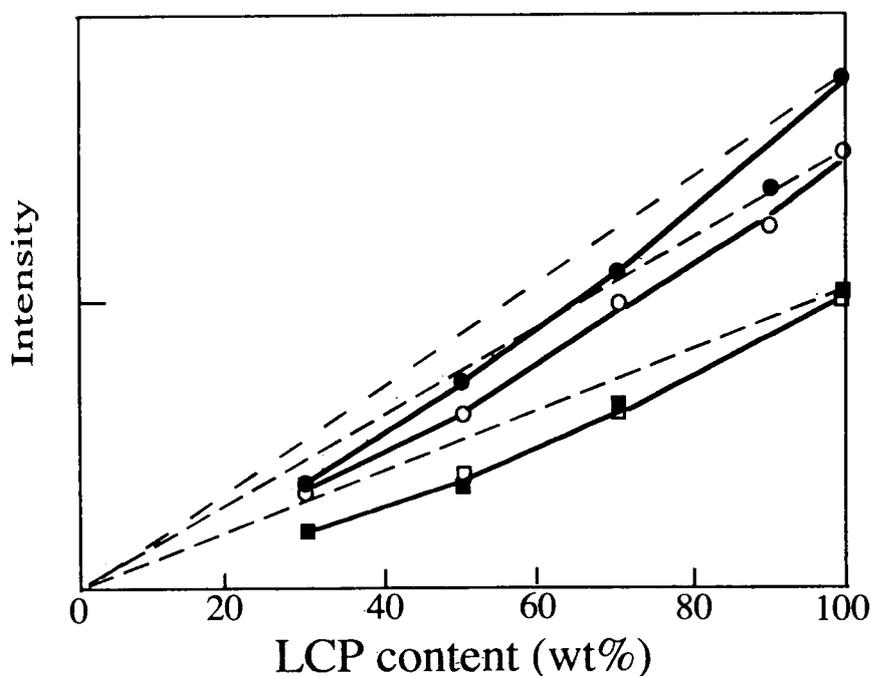


Fig.10 Relation between diffraction intensity and LCP content,  
●; skin layer parallel to the MFD, ○; skin layer perpendicular to the MFD, ■;  
core layer parallel to the MFD, □; core layer perpendicular to the MFD, ····;  
calculated intensity.

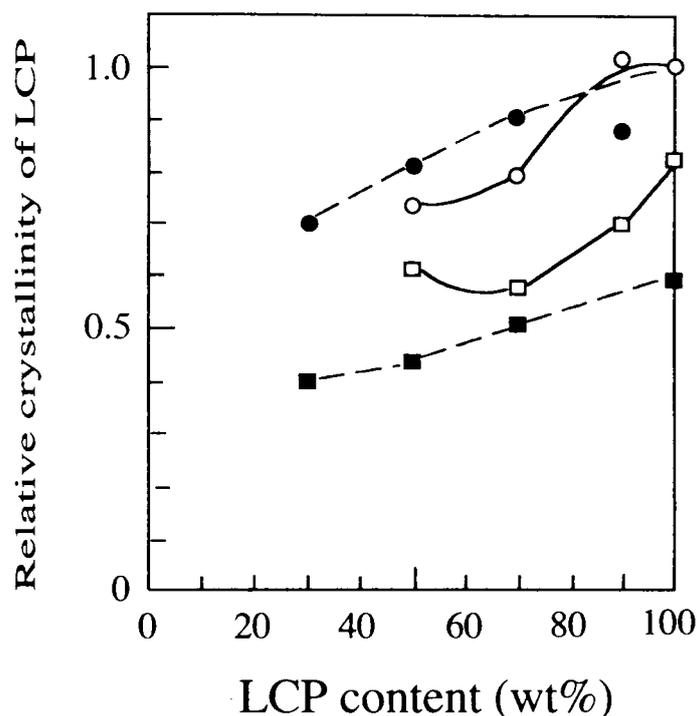


Fig.11 Relation between relative crystallinity of LCP and LCP content, ○, □; calculated by using  $\Delta H$  for skin and core layer, ●, ■; calculated by using X-ray diffraction intensity for skin and core layer.

### 3.2 液晶性ポリエステル/ポリカーボネート射出成形品の力学物性と分子配向

長さ方向に配向した LCP/PCブレンドの曲げ試験片 A について、コア層だけの試験片と試験片全体とを用いて曲げ試験を行った。ブレンド組成の異なる試験片（試験片全体）についての曲げ試験により得られた応力-歪み曲線を Fig.12 に示す。また曲げ強度および曲げ弾性率をブレンド組成に対してプロットし、Fig.13 および Fig.14 に示す（スキン層の曲げ弾性率は、試験片全体およびコア層の曲げ弾性率の結果を用いて計算により求めた）。

Fig.12、14 において、LCP 成分の増加とともに曲げ弾性率は増加しており、LCP/無定形ポリアミド[1] や LCP/PET ストランド [9] の場合と同様の結果が得られている。これは、Fig.10、11 で示した様に、LCP 成分の増加に伴って LCP の相対結晶化度および配向度が増大するため、弾性率も増加するものと考えられる。また Fig.12、13 において LCP 成分の増加にともなって曲げ強度も増加している。弾性率の増加にともなって曲げ強度も増大したものと考えられる。しかし、Fig.12 からわかるように、LCP 30-70wt% の試料では脆性破壊し、それ以外の組成の試料では降伏点を示す延性破壊であり、破壊の仕方が異なった。LCP/PC 相間の接着性は良好ではなく、混合成分が多い場合には接着不良の部分から脆性的に破壊しやすく、曲げ歪み率も低下するものと考えられる。

Fig.13、14 において、LCP50wt% 前後で強度および弾性率の曲線の傾き（組成に対

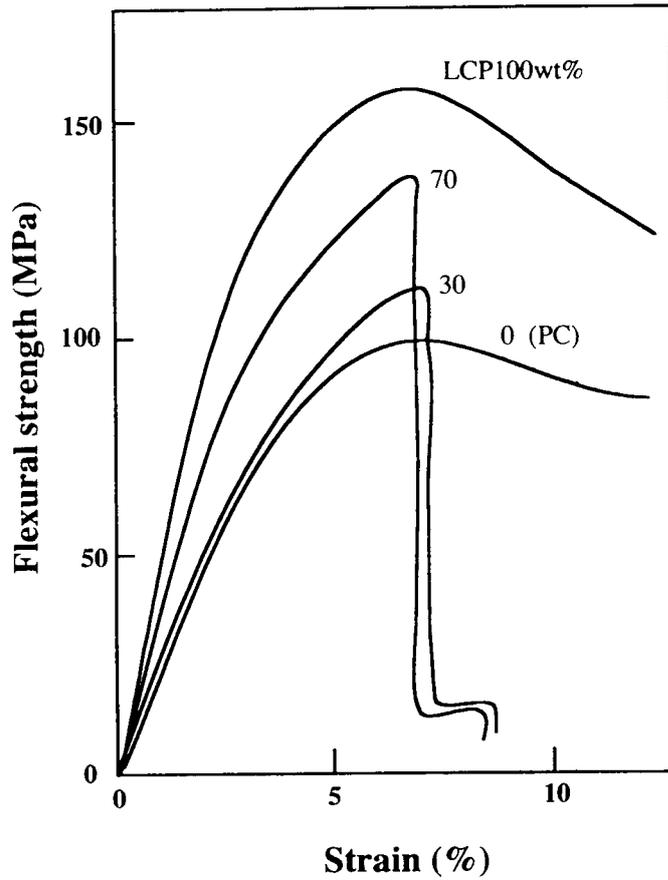


Fig.12 Stress-strain curves observed for LCP, PC and LCP/PC blends.

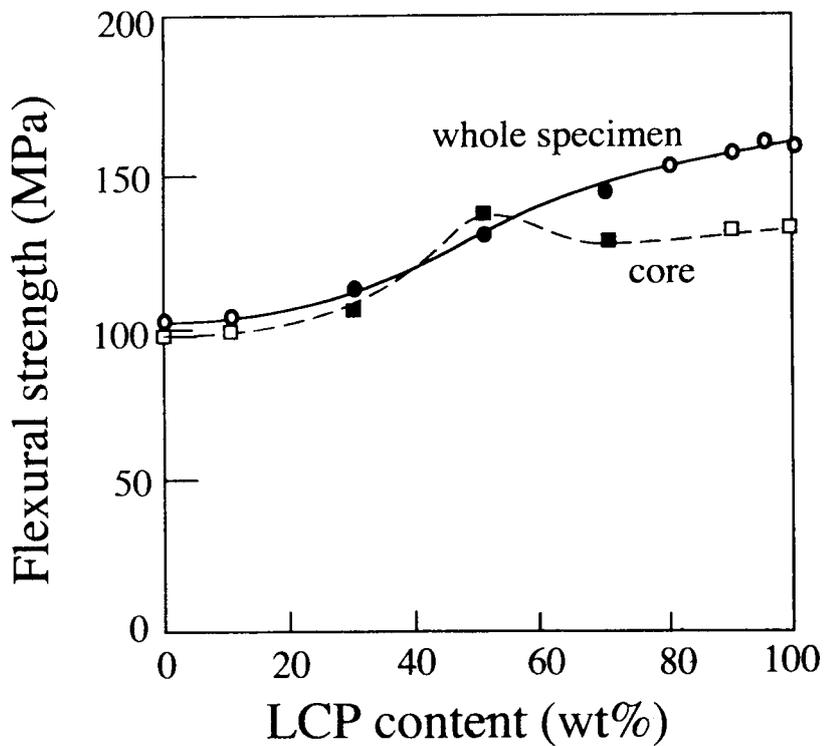


Fig.13 Relation between flexural strength and LCP content. Compared between layered structure,  $\circ$ ,  $\bullet$ ; whole specimen,  $\square$ ,  $\blacksquare$ ; core layer. ( $\circ$ ,  $\square$ ; ductile fracture,  $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ; brittle fracture)

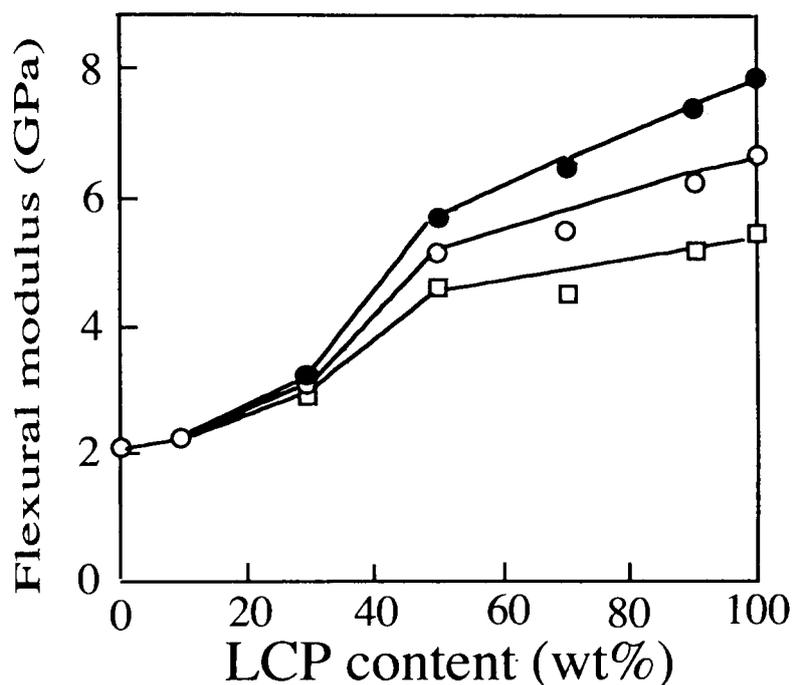


Fig.14 Relation between flexural moduli and LCP content. Compared between layered structure, ●; skin layer, ○; whole specimen, □; core layer.

する増加の割合)が異なっているが、これは、顕微鏡観察で見られた様にLCP50wt%前後で連続相がPC相からLCP相に転換し、LCPの形状も異なっているためと考えられる。LCP30wt%以下では、試験片全体あるいはスキン層とコア層との曲げ強度、弾性率の差はほとんど認められなかった。しかしLCP50wt%以上ではスキン層の弾性率が大きな値を示し、曲げ強度についてもLCP70wt%以上で試験片全体とコア層との差が明瞭であり、LCP成分の増加につれてこれらの差は大きくなった。これはFig.8、10、11で示した様に、スキン層とコア層での結晶化度および結晶配向の差にもとづくものと考えられる。

曲げ試験片Bを用いて、LCPの配向方向および垂直方向について曲げ強さ、弾性率を測定し、ブレンド組成に対してプロットしたものがFig.15、16である。Fig.13と15、14と16では、組成に対する曲げ強度、弾性率の変化の仕方が異なるが、これは、試験片AとBとの厚さの違いを反映しているものと考えられる。垂直方向の曲げ強度は、LCP30-70wt%の場合、PC、LCPのいずれの強度よりも低下した。これはPC、LCP間の接着性が良好ではないことによるものと考えられる。LCPの垂直方向の曲げ弾性率はPCとほぼ等しく、ブレンド物の垂直方向の曲げ弾性率は全組成でほぼ一定の値を示した。曲げ強度および曲げ弾性率の配向方向と垂直方向の差はLCP50wt%以上の組成で大きくなっている。これはFig.9、10に示した様に、スキン層におけるLCPの配向方向と垂直方向での配向度の差によって生じるものと考えられ、力学異方性は、主としてスキン層におけるLCPの結晶配向によって現れると考えられる。

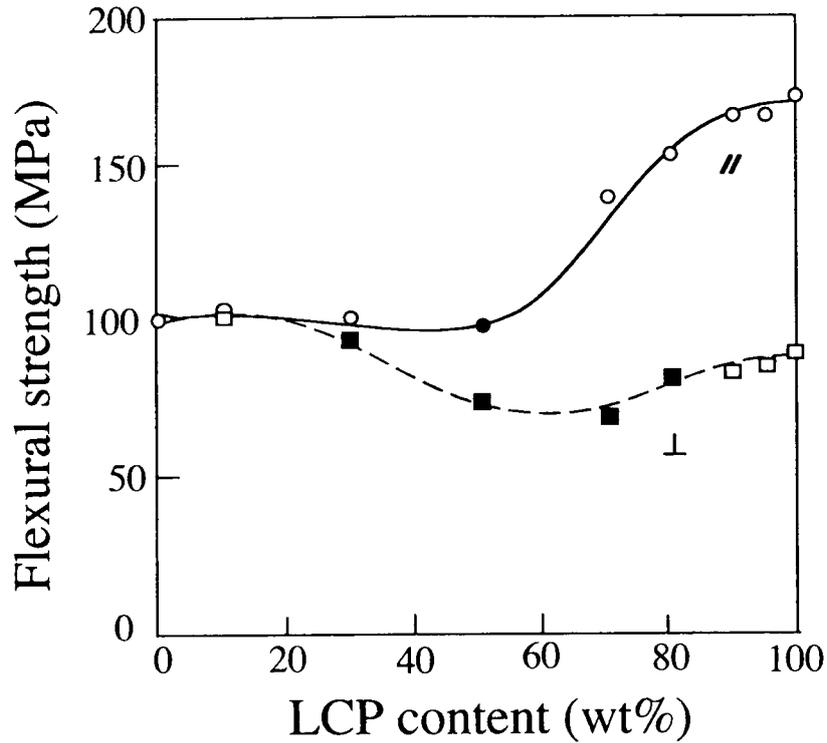


Fig.15 Relation between flexural strength and LCP content. Compared between direction to the MFD, ○; parallel to the MFD, □; perpendicular to the MFD. (○, □; ductile fracture, ●, ■; brittle fracture)

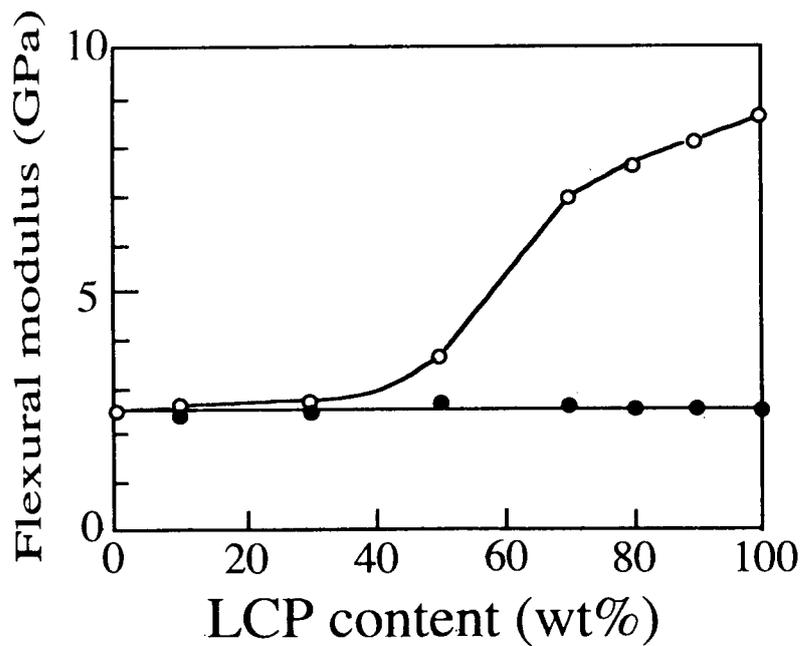


Fig.16 Relation between flexural moduli and LCP content. Compared between direction to the MFD, ○; parallel to the MFD, ●; perpendicular to the MFD.

Fig.13-16の結果から、LCPの配向方向の曲げ強度、曲げ弾性率については、LCPが70wt%以上ではLCP含有量に比例する程度の強度、弾性率を示したが、LCPが50wt%以下では強度、弾性率の向上は顕著ではなかった。これはPCが連続相となった場合、LCPがフィブリル状に配向せず、粒子状に分散したため、力学特性が十分に向上しなかったものと考えられる。LCPをフィブリル状に配向させるための改善方法としては、混練方法や成形条件の最適化 [8]、あるいは成形品の延伸 [10] などが考えられている。

以上をまとめると、ポリマーブレンド中のLCP成分の増加とともに曲げ弾性率は増加し、ポリマーブレンドの連続相がLCPであるかPCであるかによって、弾性率の組成に対する増加の割合が異なった。力学異方性は、主としてスキン層におけるLCPの結晶配向によって現れるといえる。LCP相とPC相の接着性は良好ではなく、LCPが30-70wt%の試料の曲げ試験では、脆性破壊し、LCPの配向と垂直方向の曲げ強度は低下した。

#### 4. まとめ

LCPとPCとの種々の組成比のブレンド物射出成形品について、スキン、コア構造を含めた高次構造、および熱的、力学的特性の検討を行った。LCP/PCブレンド物の射出成形品中では、両成分ポリマーは相分離しており、LCP=30wt%以下ではPCの連続相中にLCPが粒子状に分散しており、スキン層中の方がコア層中にくらべてややLCP粒子径が小さかった。LCP=70wt%以上では、LCPの連続相にPCが分散しており、スキン層ではPCは流れ方向に延ばされたような形態であるが、コア層では不規則な形態であった。LCP=50wt%付近で連続相の転換が認められた。LCP成分の相対的な結晶化度は、LCP100wt%にくらべてブレンド物中では低下していることがわかった。またコア層にくらべてスキン層の方が相対結晶化度は高く、LCPの分子配向は、スキン層だけに生じている。ポリマーブレンド中のLCP成分の増加とともに曲げ弾性率は増加し、力学異方性は、主としてスキン層におけるLCPの結晶配向によって現れることがわかった。分散層の形態や弾性率の組成依存性は、連続相がLCPであるかPCであるかによって決まることがわかった。LCP相とPC相の接着性は良好ではなく、LCPが30-70wt%の試料の曲げ試験では、脆性破壊し、LCPの配向と垂直方向の曲げ強度は低下した。

#### 5. 参考文献

- [1] A.Siegmann, A.Dagan and S.Kenig, *Polymer*, 26, 1325 (1985).
- [2] G.Kiss, *Polym.Eng.Sci.*, 27, 410 (1987).

- [3] 末永純一, 藤田英二, 高分子論文集, 47, 445 (1990).
- [4] 大杉、富田、佐々木、第 42 回高分子討論会予稿集、p3899 (1993).
- [5] 高分子学会編、"ポリマーアロイ 基礎と応用" 第 2 版、東京化学同人、東京 (1993), p329.
- [6] 木本正樹、平口務 高分子論文集 49, 105 (1992).
- [7] 小出直之、坂本国輔著, "液晶ポリマー"、共立出版, 東京 (1988) p56.
- [8] C.U.Ko, G.L.Wilkes, and C.P.Wong, *J.Appl.Polym.Sci.*, 37, 3063 (1989).
- [9] 京谷陸征, 三浦文明, 海藤彰, 中山和郎, 高分子論文集, 47, 339 (1990).
- [10] S.H.Jung, S.C.Kim, *Polym. J.*, 20, 73 (1988).

## 第2編

# 高分子複合材料の 構造と力学的特性



## 第5章

### ホログラフィー干渉法による高分子複合材料の 欠陥検出とポアソン比の測定

#### 1. 緒言

科学技術の発展に伴い、輸送機器、電気製品、通信機器などの高性能化、高機能化が進み、一般社会における人々の生活様式にも変化がもたらされている。このような状況下で、多種多様な材料が必要とされるようになり、種々の材料の開発が促進されてきた。材料に対する要求も高度化し、単一の材料では実現できないような、一見相反する複合的特性（たとえば高弾性率と強靱性、軽量）を要求される場合も増加し、複数の材料の組み合わせである複合材料やポリマーアロイが多くの分野で用いられるようになってきている。

プラスチックをマトリックスとする繊維強化複合材料（FRP）では、繊維状の強化材が高弾性率化と破壊の確率を低下させる役割を担っており、液状の熱硬化性樹脂を用いて硬化させることで、2次元、3次元的な力学特性と、耐薬品性、耐熱性などの特性を発揮する。繊維や樹脂の種類、繊維含有率、積層構成などを適切に選択することによって、必要な化学的、力学的特性を有する材料を比較的容易に設計し、調製することが可能である。このようなFRPの利点によって、広範囲の産業において種々のFRPが用いられている。しかし、単に複数の材料を組み合わせただけでは、十分な物性が発揮されないため、基材の構成、機能、形態、基材間の接着性などを検討する必要がある。

第2編では、FRPにおける層構造、繊維・樹脂界面構造、マトリックスの相構造と力学的特性の関係について検討した。

FRPの積層構成と力学的特性の関係については広く検討されているが、有限要素法などで、変形や振動の解析を行う際に必要な基本的特性であるポアソン比( $\nu$ )とFRPの積層構成との関係についてはあまり調べられていない。 $\nu$ を測定する場合、ストレーンゲージが一般に用いられているが、試料とストレーンゲージとの接着性や試料表面の平滑性、ゲージの配置などの問題から、測定誤差が出やすいことが知られている。

また、成形時に生じる致命的な欠陥によって、FRPの力学的物性が低下し、所望する特性が得られない場合がある。このような欠陥は、材料や成形品を使用する前に、非破壊により検出しておく必要がある。非破壊検査法はFRP関係では航空宇宙分野、輸送機などの分野では超音波探査法などが実用化されているが、種々の材料について用いるには雑音などの問題があり、広く普及しているとは言えず、比較的簡単な欠陥検出法の確立が期待されている。

試料を破壊せずに欠陥を検出したり、力学的特性を見積るのに適した試験法の一つに「ホログラフィー干渉法」がある。ホログラフィー干渉法は、可干渉性 (coherence) を有するレーザー光源を用いて、試料表面の面外変位の等高線を干渉縞として検出するものである。試料に一定荷重または変位を加えた場合の干渉縞から材料定数を求めることができる。また、試料内部に欠陥が存在する場合、欠陥が試料表面の変位に影響を及ぼし、欠陥を有する部分の表面がそれ以外の部分と異なった干渉縞パターンを示すことによって、欠陥部分を検出することができる。

ホログラフィー干渉法を、FRPの欠陥検出に応用した例は報告されている [1,2] が、定量的な取り扱いはなされていない。また、ホログラフィー法を用いて等方性材料の $\nu$ を測定する方法は古くから提案されているが [3]、この測定法をFRPの $\nu$ の測定に応用し、異方性材料についてもホログラフィー法が適応可能であることが示されている [4]。

第5章では、ホログラフィー干渉法を用いて、人工的に欠陥を導入したFRP積層板における欠陥の検出限界について検討した。またいくつかのFRP積層板について $\nu$ を測定し、 $\nu$ と繊維の種類や配向方向、積層構成との関連性について検討した [5]。

## 2. 実験

### 2.1 試料

FRP積層板としては、市販のプリプレグシートを用いてプレス成形したものと、手積み積層法により成形したものとを用いた。

プリプレグとしては、ガラス繊維 (GF) 織物 (181g/m<sup>2</sup>) / エポキシ (EPC-160EPP) および炭素繊維 (CF) 織物 (125g/m<sup>2</sup>) / エポキシ (CFP-1122PP) (いずれも有沢製作所製) を用いたが、プリプレグ用のエポキシ樹脂としては、エポキシオリゴマー鎖長の異なるビスフェノールAジグリシジルエーテル (エピコート828およびエピコート1001 (油化シェルエポキシ製)) の混合物、硬化剤としてはジシアンジアミドが用いられている。プリプレグシートを長手方向に対して0° または+45° に切り出して積層し、接触圧下、130℃30分の条件でプレス成形を行った。繊維含有率は約60wt%であった。

人工的に欠陥を導入したFRP積層板の見取り図をFig.1に示す。0° 方向に配向したプリプレグシート (12 x 25cm) を12層積層し、プレス成形した。このFRP板にボール盤を用いて直径2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0mmの異なった大きさの穴を30mm間隔ごとに空けた後、両面に0° 方向に配向したプリプレグシート2層ずつを積層し、再度プレス成形を行った。

$\nu$ の測定にはFig.2およびTable 1に示した様なFRP積層板を用いた。プリプレグシートを長手方向に対して0° または+45° に切り出し、0° 方向のシートだけを15層積層したもの (Aタイプ; GF-A, CF-A) と、0° 方向のシートと+45° 方向のシートを交互に15層積層したもの (Bタイプ; GF-B) をそれぞれプレス成形し、3種類の積層板 (厚さ約2.5mm) を得た。これらの積層板から繊維の配向方向に対して0 -

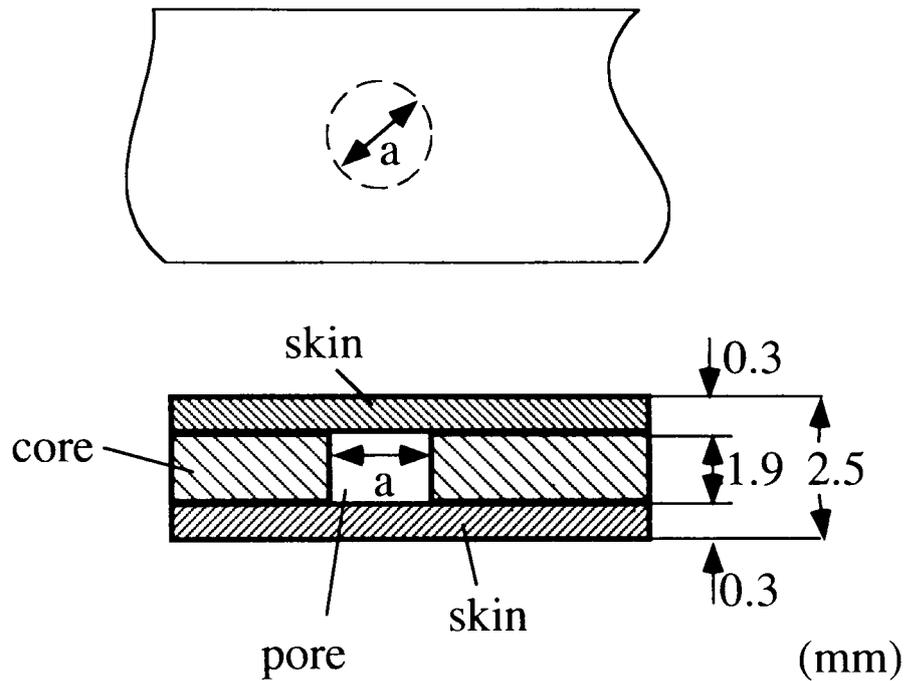


Fig.1 The specimen used for the evaluation of disbondings.  
( $a=5.0, 4.0, 3.5, 3.0, 2.5$  mm.)

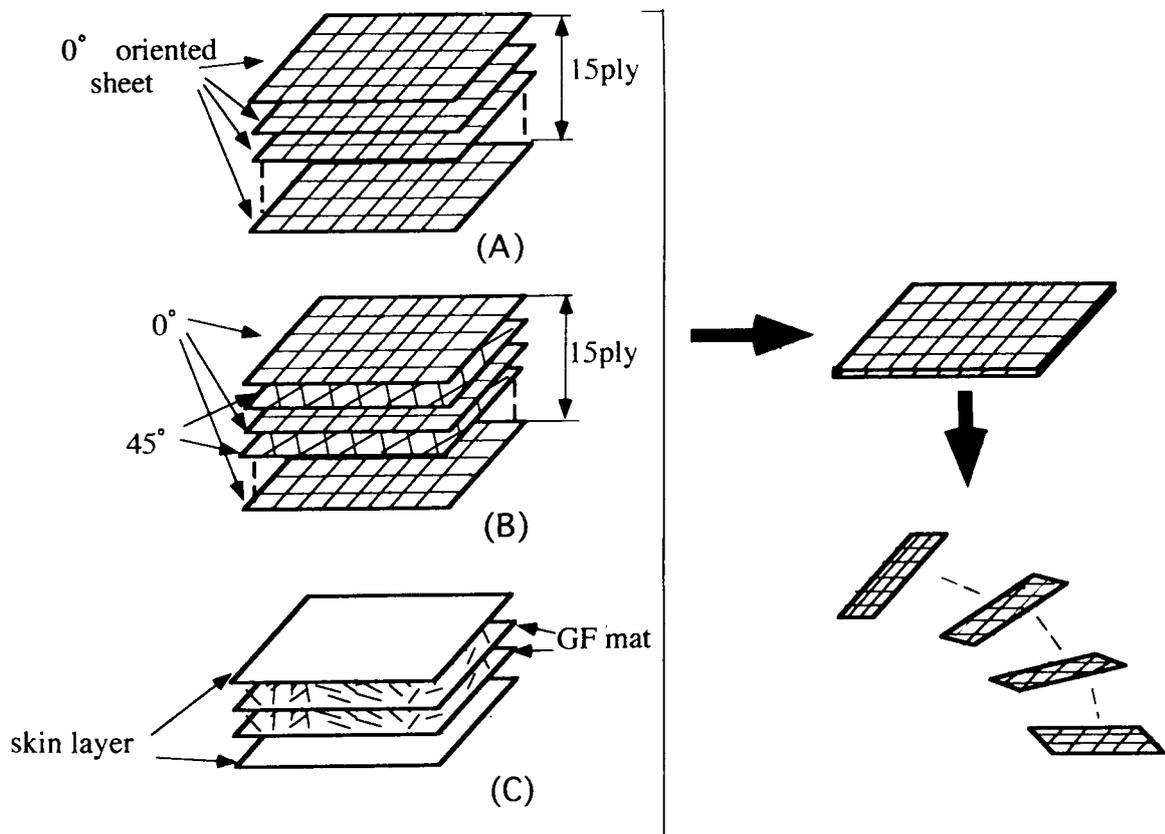


Fig.2 The procedure to prepare specimen for the measurement of  $\nu$ .  
(Cut off plates in a certain angle were abbreviated as , for example, GF-B (  $90^\circ$  ).)

+90° の角度で、50 x 180 mm の試験片を切り出した（以下、試料は切り出し角度によって例えば、GF-B( 90° )のように記す）。

サンドウィッチタイプの積層板 (Cタイプ) については、コア層にGFマット (REW-450G5(450g/ m<sup>2</sup>): 日本板硝子製) 2層、スキン層には Table 1 に示した強化材を1層ずつ使い、4層積層とした。Cタイプの積層板およびエポキシ樹脂注型板には、樹脂としてビスフェノール A ジグリシジルエーテル (エピコート 828; 油化シェルエポキシ製)、硬化剤として脂環式ジアミン (3,9-ビス (3-アミノプロピル) -2,4,8,10-テトラオキサスピロ (5,5) -ウンデカン; B-002W) (油化シェルエポキシ製) を用いた。用いた化合物の化学構造式を以下に示す。エポキシ主剤と硬化剤とは、100:60の割合で混合して使い、室温で24時間、さらに60°C3時間の条件で硬化を行った。CタイプFRP積層板の厚さは2.1- 3.7mmの範囲であった。Cタイプ積層板については、スキン層の繊維配向方向に対して0° の試験片だけを切り出した。

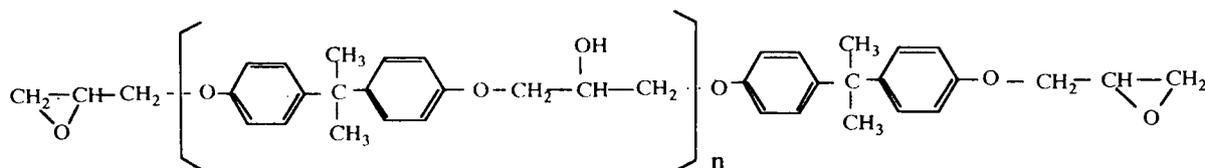
Table 1 Materials used for C-type FRP

	Reinforcement used for skin layer	Weight per unit area of the skin (g / m <sup>2</sup> )	Fiber content of FRP plate (vol.%)
C-1	CF cloth Torayca #6341	400	23.6
C-2	CF cloth Torayca #6343	200	24.5
C-3	AF* cloth Kanebo K281	170	26.1
C-4	CF- AF hybrid cloth Kanebo CK 3104**	173	26.0
C-5	CF- AF hybrid cloth Kanebo CK 3102**	181	24.1
C-6	GF cloth Nittobo WE-350	350	23.7
C-7	GF cloth Nippon Sheet Glass YES-2101	305	23.1
C-8	GF cloth Nippon Sheet Glass YEH-1001	93.6	22.6
C-9	GF mat Nippon Sheet Glass REW-300G5	300	18.4

\* AF; aramid fiber

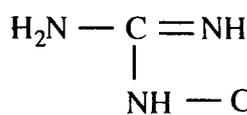
\*\* CF- AF hybrid cloth, CK 3104 and CK 3102 contain AF and CF 2:1, and 1:1 in volume ratio, respectively.

\*\*\* Reinforcement used for the core; GF mat REW-450G5 (450g / m<sup>2</sup>; Nippon Sheet Glass)

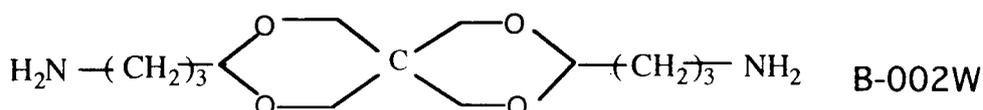


Diglycidyl ether of bisphenol A

(Epikote 828 (n = 0.1), Epikote 1001 (n ≃ 2))



Dicyandiamide



## 2.2 測定

Fig.3にホログラフィー測定用装置の概略を示した。ホログラフィーシステム（富士写真フィルム製）は、5Wのアルゴンイオンレーザー（Model 2025-05, Spectra Physics製）を光源としている。位相の乱れのないレーザー光源からの光は、ビームスプリッターにより2つに分けられ、反射された一方のビームは試料表面を照射し、試料からの反射光（物体光）はホログラム乾板に入射する。もう一方の透過したビームは、参照光としてホログラム乾板に入射する。このとき、試料表面の凹凸によって、物体光には位相のずれが生じており、参照光と物体光とは干渉しあう。この干渉縞（ホログラム）をホログラフィーカメラにより記録する。さらに、試料に変形を加えると、変形前後の像が重なって、変形量に応じた縞模様が現れる。ホログラムに参照光と同じ、位相の乱れのない光が入射すると、記録時の物体光と同じ位相のホログラムによって回折され、ホログラム乾板の後ろから参照光を通して観察すると物体の像が三次元的に再生される。ホログラム乾板の後ろにビデオカメラとモニターをおいて試料の変形と干渉縞を観察、記録した。

試料は、スパン150mmの2本の鉄製支持棒（直径10mm、長さ100mm）で支持し、スパン80mmの2本の支持棒で裏面から4点曲げの変形様式により変形を加えた。欠陥検出を行う場合は、真空チャンバーを用いた。

$\nu$ の測定原理は以下の通りである。等方性、弾性体の板状試料（厚さ $2d$ ）に単純曲げ変形を加えた場合、試料は鞍状に変形し（Fig.4）、この板表面の変位は次式で表される [6]。

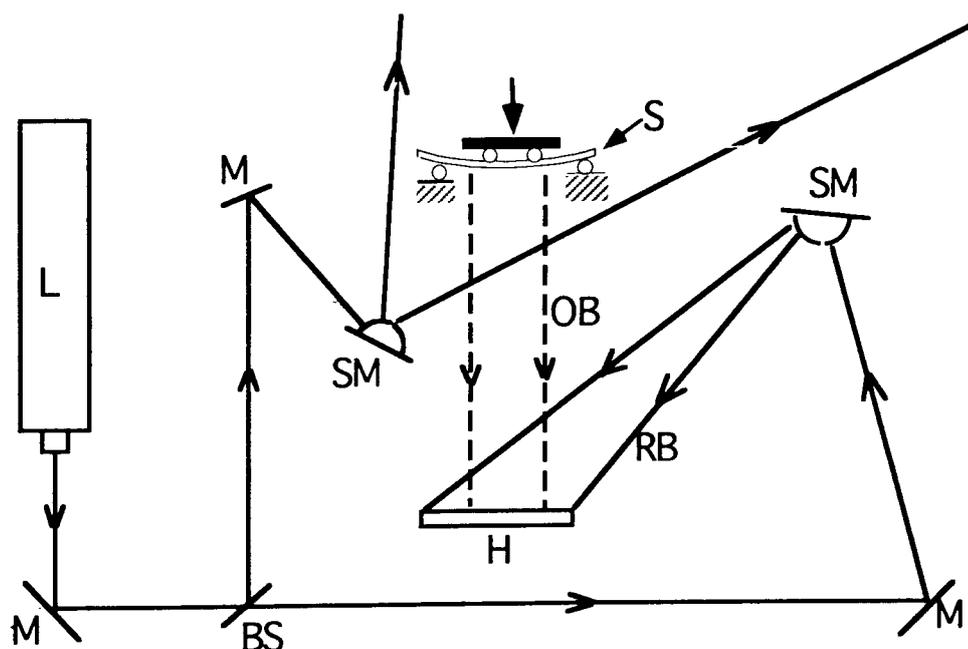


Fig.3 The schematic of experimental setup.

(L) laser, (M) mirror, (BS) beam splitter, (SM) spherical mirror, (S) specimen, (OB) object beam, (RB) reference beam, (H) hologram.

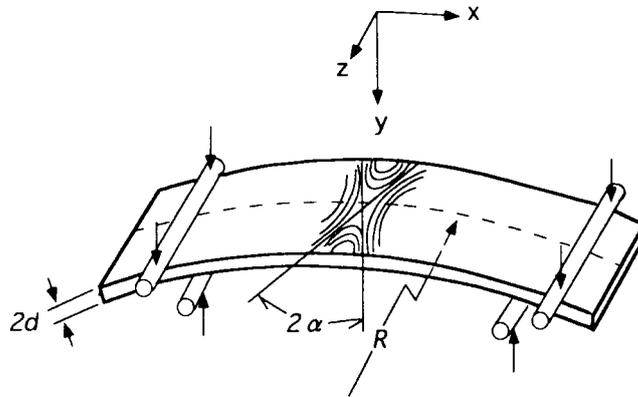


Fig. 4 Deformation of a plate by pure bending.

$$u = [x^2 - \nu(y^2 + d^2)] / 2R + \text{const} \quad (1)$$

ここで、板表面を  $xy$  平面、変形の方法を  $z$  軸方向とし、 $R$  は変形した試料の半径である。

これは、漸近線が

$$x^2 - \nu y^2 = 0 \quad (2)$$

で表される双曲線であり、そのなす角（小さい方）を  $2\alpha$  とすると、

$$\nu = \tan 2\alpha \quad (3)$$

と表される。したがって、 $\nu$  は変形荷重や変位量に依存しない。

変位の等高線はホログラフィー法により求められ、 $\nu$  は得られた干渉縞から (3) 式を用いて求めることができる。ホログラフィー法により得られた  $GF \cdot B(90^\circ)$  についての干渉縞の一例を Fig.5 に示す。

一試料について変形量を変えて干渉縞を記録し (2-4 回)、 $\nu$  を求めたが、大きな違いは認められなかった。モニターにより観察しながら干渉縞を記録するため、試料のそりなどによって干渉縞がわずかに対称からずれている場合など、変形を微調整することによって誤差を小さくすることができた。

曲げ試験はインストロン材料試験機を用いて、温度  $23^\circ\text{C}$ 、クロスヘッド速度  $5\text{mm}/\text{min}$  の条件で行い、スパンは試料厚さの約 16 倍となるように設定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ホログラフィー法による繊維強化複合材料の欠陥検出

欠陥を有するFRPを減圧した場合、欠陥内部の空気が圧力差で外側に広がろうとするため、欠陥部表面には凸の変形が生じ、ホログラフィー法によりFig.6の様な干渉縞を記録することが可能であった。欠陥部分は小さい干渉縞として容易に見分けることができた。変形している部分の変位  $d$  と、干渉縞の縞次数  $n$  (縞の数、縞のずれ)、用いた光源の波長  $\lambda$  (ここでは  $0.5145 \mu\text{m}$ ) との間には以下の関係が成り立つ [1]。

$$d = n \cdot \lambda / 2 \quad (4)$$

Fig.6 から、3.5mm の欠陥の場合、縞次数は 1、3.0mm の欠陥の場合、縞次数は 1/2 であるから、欠陥部分の表面の FRP の変位量は (4) 式より、それぞれ  $0.26$  および  $0.13 \mu\text{m}$  と求められる。

一方、欠陥部分の表面は、円周部分を固定された板と考えることができ、最大変位  $W_{\text{max}}$  は次式のように表される [7]。

$$W_{\text{max}} = 0.171 \cdot P \cdot r^4 / E \cdot h^3 \quad (5)$$

ここで、 $P$ ; 単位面積当たりの圧力 ( $1 \times 10^5 \text{Pa}$ )、 $r$ ; 欠陥の半径、 $E$ ; 弾性率 ( $2 \times 10^{10} \text{Pa}$ )、 $h$ ; スキン FRP の厚さ ( $3 \times 10^{-4} \text{m}$ ) である。(5) 式より、 $W_{\text{max}}$  は 3.5mm の欠陥の場合、 $0.297 \mu\text{m}$ 、3.0mm の欠陥の場合  $0.129 \mu\text{m}$  と求められ、ホログラフィー法により得られた結果とよく一致している。

これらの結果から、ホログラフィー干渉法により、サブミクロンオーダーの変形を評価できることがわかった。

#### 3.2 繊維強化複合材料のポアソン比測定

Fig.5 の下のグラフは、ホログラフィー法により得られた GF-B( $90^\circ$ ) についての干渉縞の結果を用いて、双曲線の中心から  $x$  軸に沿った縞までの距離 (左右両方) と縞次数とを両対数プロットしたものである。この結果から直線の傾きはいずれも 2 となり、測定した試料について (1) 式が成立していることを意味している。すなわち、微小変形の場合には弾性変形が近似でき、異方性の材料の場合でも微小変形であれば、 $\nu$  の測定に対してこの方法が適用できるといえる。

ホログラフィー法により得られた CF-A、GF-A、GF-B の  $\nu$  と切り出し角度 (繊維の配向角) との関係を示す Fig.7 に示す。 $\nu$  は、 $45^\circ$  付近では大きく、 $0^\circ$ 、 $90^\circ$  付近では小さい値を示した。FRP では、繊維配向の相違によって 1 を越えるような大きな値を示す場合や、0 あるいは負の値を示す場合もあることが知られている [8]。Fig.7 の結果から明らかなように、B タイプにくらべて A タイプの方が  $\nu$  の変化は大きい。これ

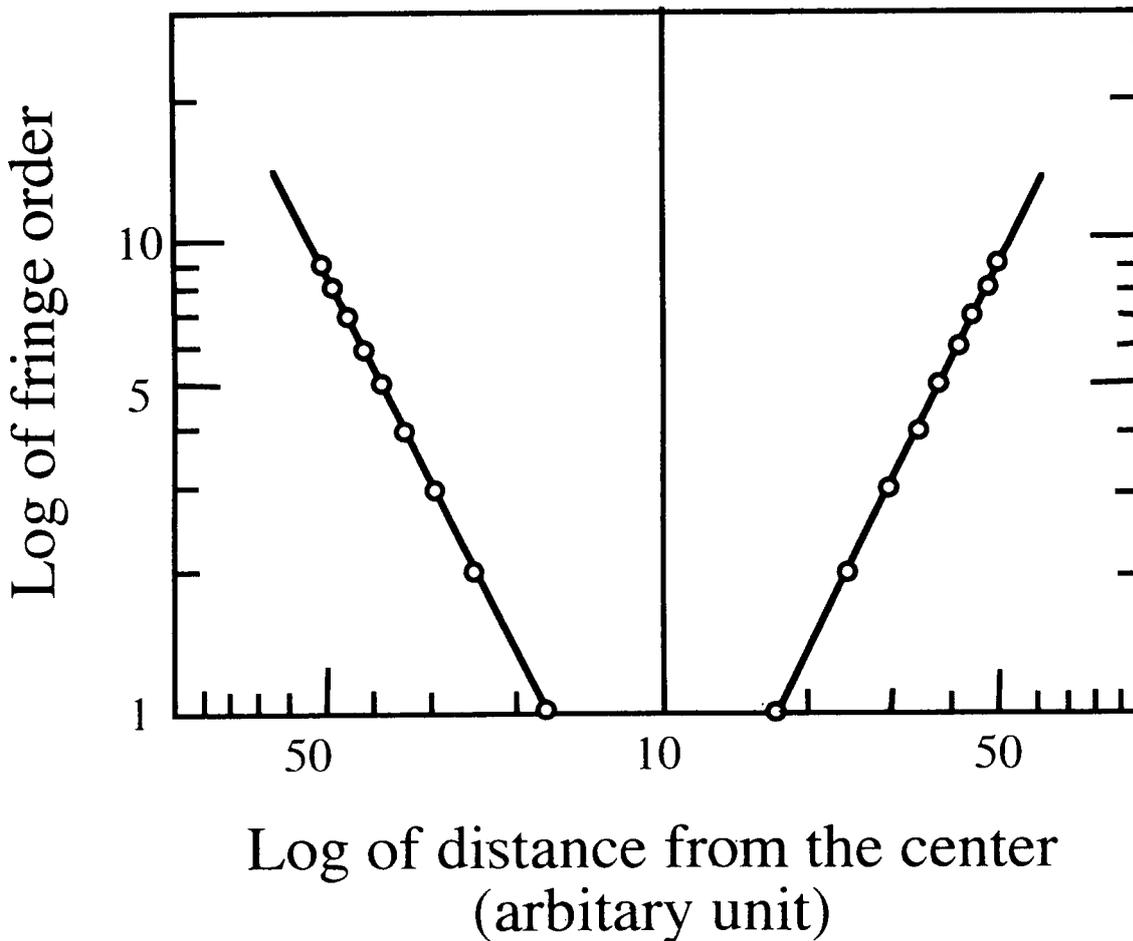
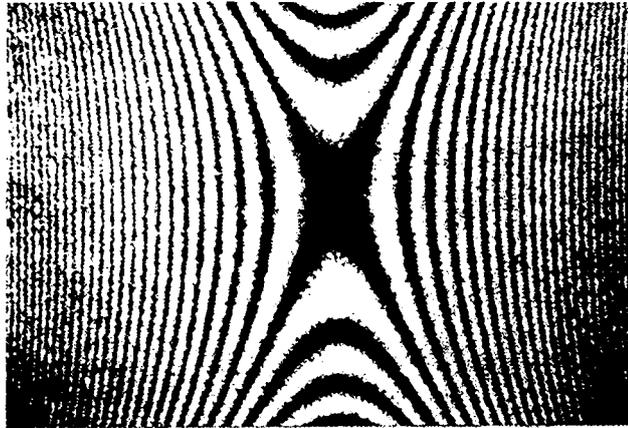


Fig. 5 Interferograms for GF-B (90° ) and logarithmic plot of fringe order against the distance from the center along x-axis.

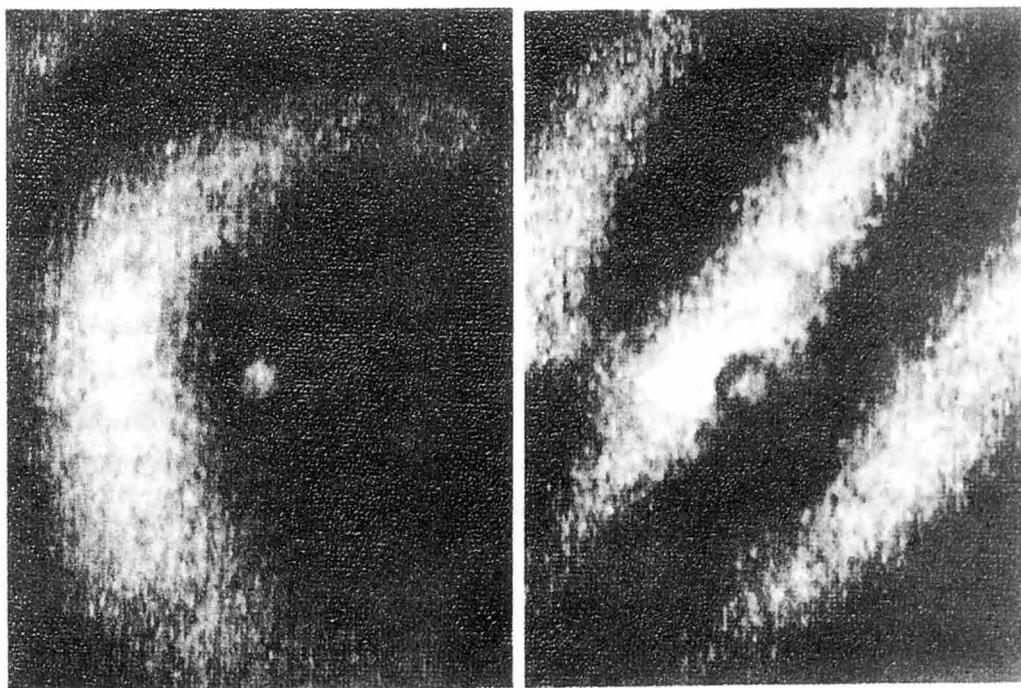


Fig.6 Interferograms for the FRP plate including pores under reduced pressure. (upper) ; 3.0mm, (lower) ; 3.5mm.

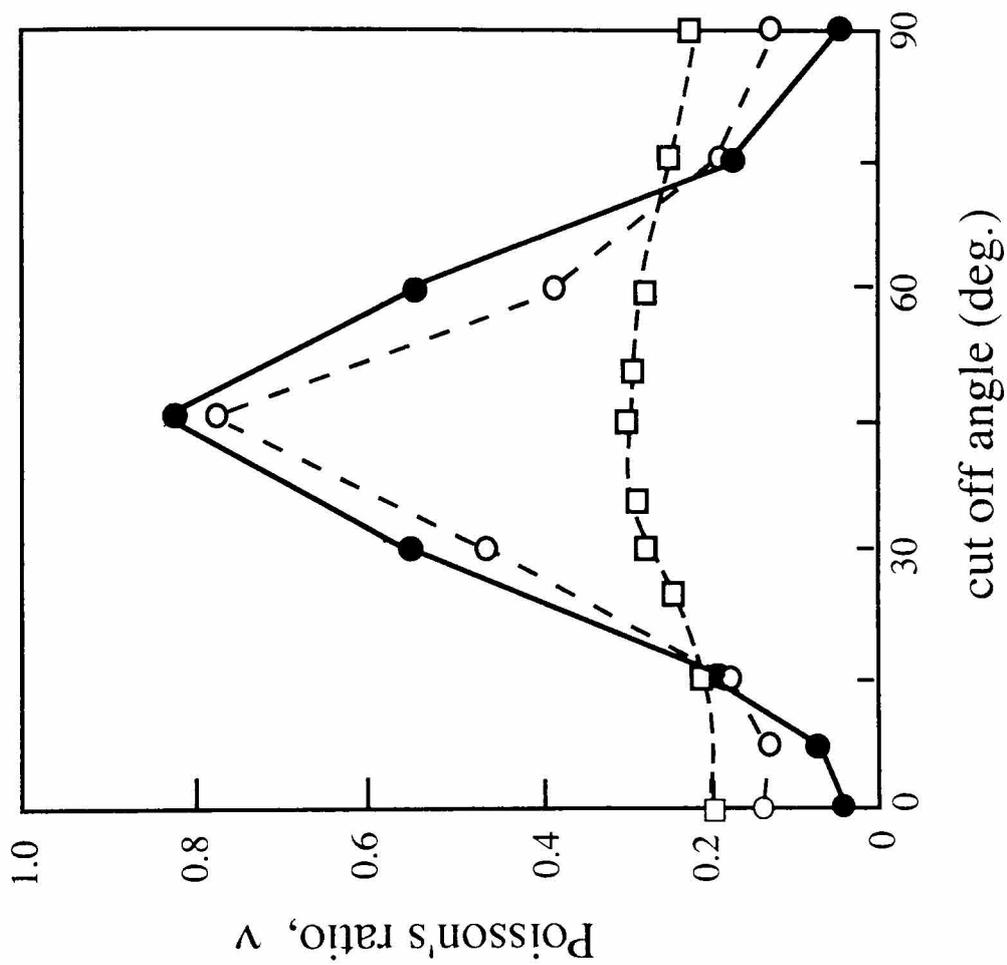


Fig.7 The dependence of  $\nu$  on cutting off angle (fiber orientation). (—●—) CF-A, (---○---) GF-A, (—□—) GF-B.

Table 2 Poisson's ratio  $\nu$  and flexural modulus obtained for C-type FRP

	$\nu$	flexural modulus (GPa)
C-1	0.091	28.81
C-2	0.124	26.15
C-3	0.115	16.32
C-4	0.103	21.50
C-5	0.088	22.58
C-6	0.151	14.84
C-7	0.172	14.37
C-8	0.238	12.18
C-9	0.366	7.73
cured epoxy	0.390	3.53

は、積層構成の相違によるものと考えられ、すべてのプリプレグを同方向に積層したAタイプの方が、 $0^\circ$  と  $45^\circ$  配向のプリプレグを交互に積層したBタイプにくらべて、角度依存性が大きいものと考えられる。GF-AにくらべてCF-Aでは、より角度依存性が大きくなっている。これは、GFにくらべてCFでは、繊維の配向方向と直交方向での弾性率の差がより大きいことに起因するものと考えられる。

Table 2に、CタイプのFRP ( $0^\circ$  方向) について得られた $\nu$ および曲げ弾性率の値を示した。注型により得られたエポキシ樹脂単体の $\nu$ は0.39であったが、これは文献値とよく一致している [4, 9]。GFの $\nu$ の値は0.20程度と報告されている [4, 9]。C-9については、 $\nu$ として0.366が得られているが、GFマットの場合は配向性がないことから、 $\nu$ の値はGFとエポキシとの中間的な値が得られたものと考えられる。

その他のCタイプFRPでは、 $\nu$ の値はかなり小さい値を示した。これらの試料では、C-9にくらべて、繊維含有率が高く、配向性を有するクロス材をスキン層に用いている点が異なる。Raoらはガラス織物クロスFRPについて、 $\nu$ の値の繊維含有率依存性について調べている [4]。Table 1に示したように本研究では繊維含有率の相違は10%程度であり、Raoらの結果から考えて、繊維含有率の相違によって $\nu$ の値はそれほど大きく異ならないものと考えられる。一方、Fig.7に示したように、積層板の積層構成と、繊維配向によって、 $\nu$ の値は大きく変化する。C-9以外のFRPについての $\nu$ の値が小さいのは、スキン層の $0^\circ$  方向に配向した強化繊維の相違によるものと考えられる。

GF織物クロスをスキン層に用いたC-6, C-7, C-8では、スキン層に薄いクロス材 (単位面積当たりの重量が軽いもの) を用いたものほど $\nu$ の値は大きくなる傾向が認められた。厚いクロス材ほど配向性が顕著になり、 $0^\circ$  方向の $\nu$ の値は小さくなるものと考え

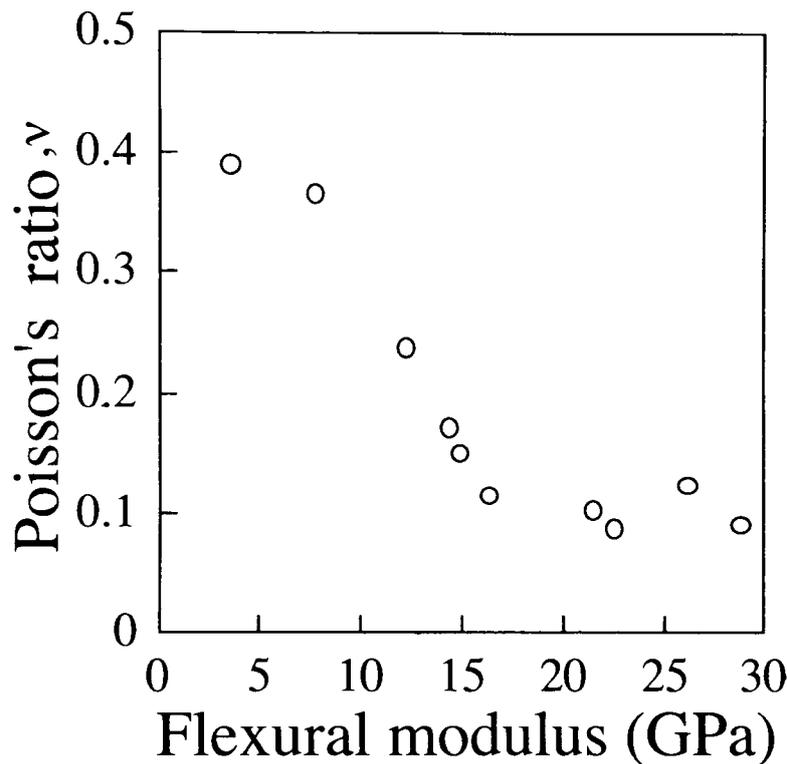


Fig.8 The relationship between  $\nu$  and flexural modulus obtained for C-type FRP.

えられる。C-2, C-3, C-4, C-5では、スキン層に用いたクロス材のアラミド繊維 (AF) とCFの体積比が異なっているが、AFだけ (C-3) あるいはCF (C-2) だけをスキン層に用いた場合の $\nu$ の値に大きな差はなく、AFの体積比が変わっても $\nu$ の値に顕著な差は認められなかった。

CタイプのFRPについて得られた $\nu$ と曲げ弾性率との関係をFig.8に示す。おおむね、曲げ弾性率が高い試料ほど、 $\nu$ が小さい傾向が見られた。配向性の高い材料ほど弾性率が高く、 $0^\circ$ 方向の $\nu$ の値は小さくなるものと考えられる。

#### 4.まとめ

ホログラフィー干渉法を用いて、人工的に欠陥を導入したFRP積層板における欠陥の検出限界について検討し、サブミクロンオーダーの変形を評価できることがわかった。また、いくつかのFRP積層板について $\nu$ を測定し、 $\nu$ は繊維の種類や配向方向、積層構成に依存することがわかった。これらの結果は、複合材料の材料設計を行う上で意義のあるものと考えられる。

## 5. 参考文献

- [1] I.T.Winker, F.E.Jesnitzer, H.Haferkamp, *36th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The society of the Plastic Industry, Session 10-E*, 1981.
- [2] T.Hosokawa, M.Hosoya, *Jpn. J. Compos. Mater.*, 10, 122 (1984).
- [3] I.Yamaguti, H.Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, 768 (1969).
- [4] R.M.V.G.K.Rao, M.Swaminadham, K.Rajanna, *Fiber Sci., Technol.*, 15, 235 (1981).
- [5] M. Kimoto, I. Nagata, A.Minowa, K.Moriwaki, T.Watanabe, *J. Appl.Polym. Sci.*, 40, 1085 (1990).
- [6] S.Timoshenko, J.N.Goodier, *Theory of Elasticity 2nd ed.*, McGraw-Hill, New York, 1951, p.250.
- [7] 機械工学便覧 第4版、日本機械学会編、(東京) 1960, pp.4-55.
- [8] S.W. Tsai, H.T.Hahn, "*Introduction to Composite Materials*"; Technomic, Lancaster, PA, 1980, p.156.
- [9] D.Hull, "*An Introduction to Composite Materials*", University Press, Cambridge, 1982, p.27.

## 第6章

### ガラス繊維 / エポキシ複合材料の曲げ特性および動力学的性質 に及ぼすガラス繊維表面処理の影響

#### 1. 緒言

近年における科学技術の発展はめざましく、電子機器、通信機器、輸送機器、および関連分野では、製品の高性能化、高機能化が求められている。材料に対する要求も高度化、多様化しており、単一の方法では実現できないような複合的特性を要求される場合も増加し、複数の材料の組み合わせである複合材料やポリマーアロイが多くの分野で用いられるようになってきている。

プラスチックをマトリックスとする繊維強化複合材料 (FRP) は、高強度、高弾性率でありながら軽量、耐薬品性、などの特性を有する優れた材料の一つである。繊維や樹脂の種類、繊維含有率、積層構成などを適切に選択することによって、必要な化学的、力学的特性を有する材料を比較的容易に設計し、調製することが可能である。しかし、複数の材料の組み合わせであり、繊維-樹脂界面における接着性が良好でない場合には、十分な物性が発揮されない。そこで界面における繊維-マトリックス間の接着性を評価し、他の物性とどのように関連しているかを検討する必要がある。

またFRPは粘弾性体であるが、FRPを室温以上の温度領域で使用する場合も多くなっており、高温における変形破壊挙動や粘弾性挙動についての知見を得ることが材料設計の上でますます重要になっている。無定形高分子の力学的性質に対して温度-速度重ね合わせの原理が成立し、重ね合わせの際の移動係数 $a_T$ の温度依存性については、WLF式または、Arrhenius式に従うことが知られている [1]。FRPに関しても、曲げ、引張りなど種々の変形状態での破断強度の温度-速度依存性について、宮野らによって検討されており、無定形高分子の場合と同様の重ね合わせが成立することが知られている [2]。しかしながら、繊維表面処理の及ぼす影響については検討されていない。一方、ガラスフレークなどの充填エポキシ樹脂 [3] や炭素繊維 / エポキシ樹脂 [4] の動的粘弾性に及ぼす充填剤、強化材表面処理の影響について検討されているが、破壊挙動との関係については十分検討されていない。

第5章では、FRPにおけるマクロな構造と物性の関係について議論してきた。すなわち、ホログラフィー干渉法を用いて、人工的に欠陥を導入したFRP積層板における欠陥の検出限界について検討し、サブミクロンオーダーの変形を評価できることがわかった。また、いくつかのFRP積層板についてポアソン比を測定し、ポアソン比は繊維の種類や配向方向、積層構成に依存することがわかった。

第6章では、より微細な領域の構造であるガラス繊維-樹脂間の界面構造と物性の関係について検討する。表面処理の異なるガラス繊維(GF)クロスを用いた3種類のガラ

ス繊維強化複合材料(GFRP)について、種々の温度・歪み速度下での曲げ応力 ( $\sigma$ )、曲げ歪み率 ( $\epsilon$ ) および動力学的性質の測定を行い、その結果から破壊後の形態、温度速度重ね合わせあるいは界面接着性に及ぼすGF表面処理の影響について検討した [5]。

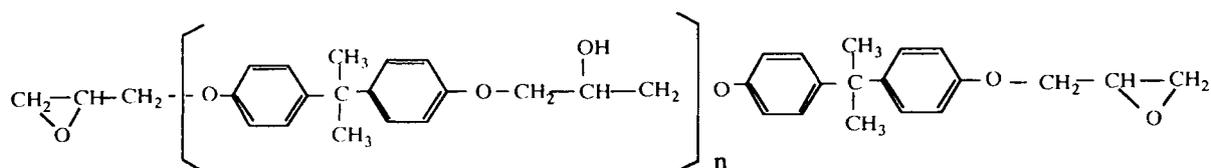
## 2. 実験

### 2.1 試料

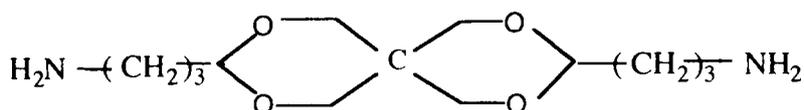
エポキシ樹脂は、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル (エポコート 828、油化シェルエポキシ製) と硬化剤である 3,9-ビス (3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ (5,5) ウンデカン (B-002W, 油化シェルエポキシ) の混合物であり、混合比は重量比で 100:50 とした。なおエポキシ樹脂硬化物のガラス転移点  $T_g$  は、示差走査熱分析測定の結果  $70^\circ\text{C}$  であった。

GFとしては、EタイプGFの朱子織クロス (YES-2101, 日本硝子繊維製) を用いた。表面処理としては、熱処理したクロス (H) と、これに2種類のシランカップリング剤処理 (すなわち  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (ES)、または、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン (VS)) を施した市販のもの、合計3種類を用いた。以下に用いた化合物の化学構造式を示した。

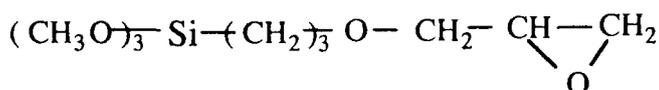
GFRPは、GFクロスを7層 (曲げ試験用) または2層 (動的粘弾性測定用) 用いて手積み積層により作製した。なお上記の表面処理したGFクロスを用いて作製したGFRPを、以下ではH-P、ES-P、VS-Pと略記する。GFRPのGF含有率は約25vol%でほぼ一定とみなせた。エポキシ樹脂およびGFRPは、室温にて24h、 $80^\circ\text{C}$ にて3hの熱処理により硬化させた。測定用の試料は $12.5 \times 70 \times 3.5\text{mm}$  (曲げ試験用) または $50 \times 5 \times 1\text{mm}$  (動的粘弾性測定用) の大きさに機械加工により切出したものである。



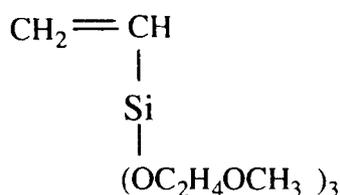
Diglycidyl ether of bisphenol A (n=0.1)



B-002w



ES



VS

## 2. 2 測定方法

曲げ試験はインストロン材料試験機を用いて行い、試験温度は付属の恒温槽を用いて調整した。曲げ荷重負荷は三点曲げとし、スパン距離 (50mm) は一定で中央荷重点の変位速度を 0.5, 5, 50, 200 mm/min の 4 段階に変えて荷重・変位曲線を測定した。歪み速度( $\dot{\gamma}$ )は変位速度から計算により求めた。 $\sigma$ および $\epsilon$ は次式より求めた。

$$\sigma = 3LW / 2bd^2 \quad (1)$$

$$\epsilon = 6dY / L^2 \times 100 \quad (2)$$

ここで W ; 最大荷重、Y ; 最大荷重を示したときの変位、b ; 試料の幅、d ; 試料の厚さ、L ; スパン距離である。なお、同一測定条件での試料数は各 3 個とした。貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失弾性率 ( $E''$ ) は、動的粘弾性測定装置 VES II (岩本製作所製) を用いて周波数 10Hz にて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ガラス繊維強化複合材料における曲げ破壊挙動の温度・速度依存性とガラス繊維表面処理の影響

ES-P について得られた種々の温度、 $\dot{\gamma}$  での  $\sigma$  の値を Fig.1 に、 $\epsilon$  の値を Fig.2 に示した。Ep、H-P、VS-P についても同様の結果が得られている。

Fig.3 は ES-P について得られた応力・歪み曲線の一例であるが、温度、 $\dot{\gamma}$  の相違によって図に示したような 4 種類に大別することができた。

- (1)  $\epsilon$  が小さく降伏点を示さない。
- (2)  $\epsilon$  は (1) と同程度で初期弾性率および  $\sigma$  が (1) よりも小さく、降伏点を示す。
- (3) (2) よりも初期弾性率および  $\sigma$  が小さく、 $\epsilon$  が大きい。
- (4)  $\epsilon$  は (3) と同程度か小さく、降伏点に先立って階段状の曲線を示す。

これらの応力・歪み曲線は、温度の上昇に伴って(1)から(4)の順で現れた。(2), (3), (4)の現れる温度は、 $\dot{\gamma}$  が小さいほど低く、 $\dot{\gamma}$  が大きくなるほど高温側にずれた。GF 表面処理の異なる H-P, VS-P についても、応力・歪み曲線は (1)~(4) に大別することができた。しかし (1)~(4) の現れる温度および  $\dot{\gamma}$  は、GF 表面処理の相違によって少しずつ異なった。なお、エポキシ樹脂硬化物では全測定条件において降伏点を示した。

Fig.4 に、GFRP についての曲げ破壊した試料全体の写真と破損部分の実体顕微鏡写真を示した。Fig.4 より、温度、GF の表面処理の相違によって破壊後の形態が異なっていることがわかる。

Fig.5 は、曲げ試験の応力・歪み曲線のうち、最大曲げ応力とそのときの歪み率をすべての測定条件についてプロットしたもので、一般に破壊包絡線と呼ばれているものである。矢印の方向は温度上昇および  $\dot{\gamma}$  の低下を示す。エポキシ樹脂硬化物では温度

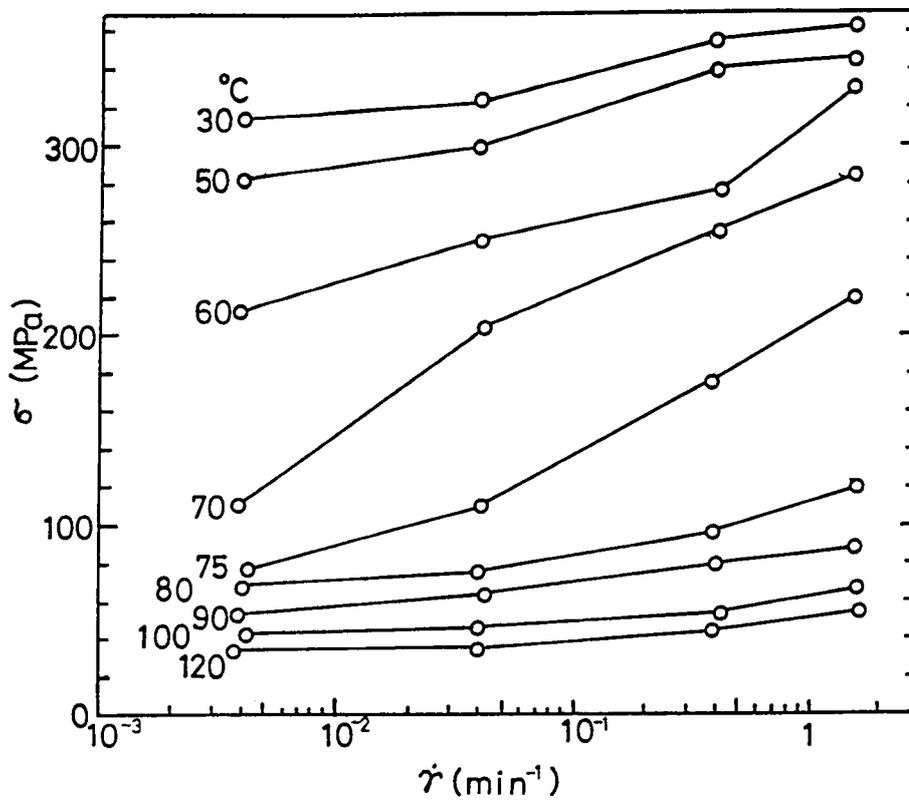


Fig.1 Flexural strength for ES-P as a function of strain rate at various constant temperature.

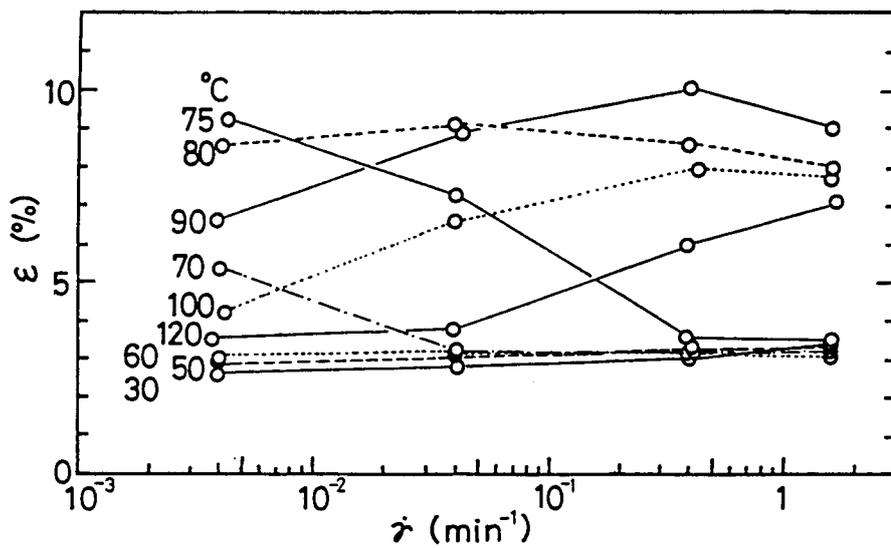


Fig.2 Flexural strain for ES-P as a function of strain rate at various constant temperature.

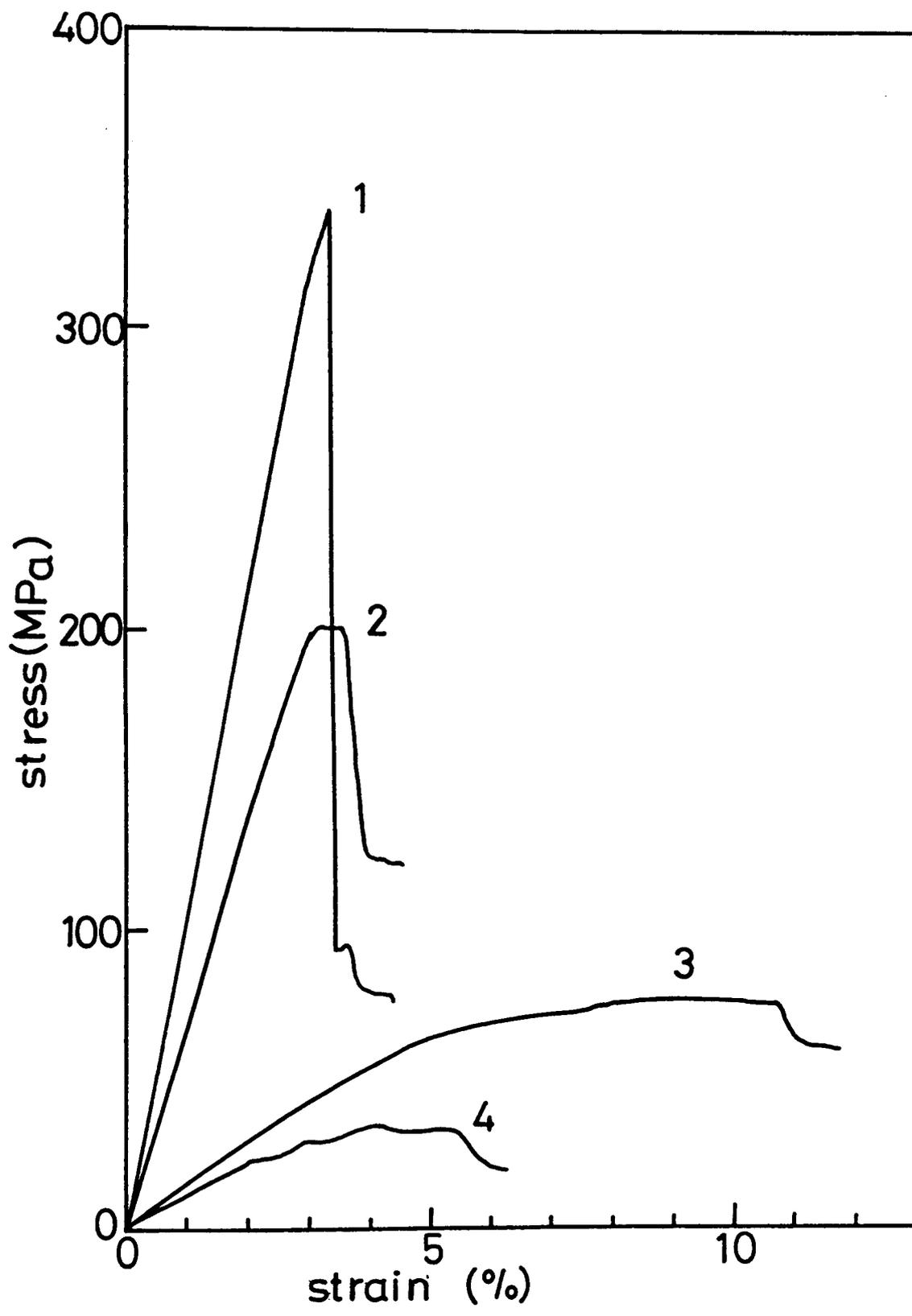
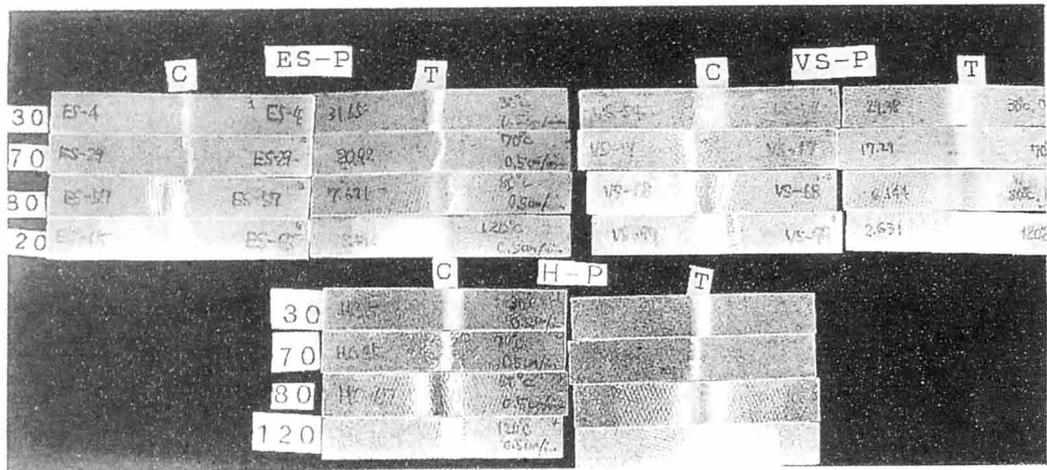
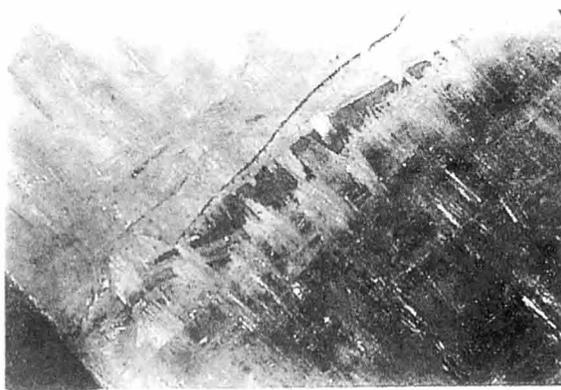


Fig.3 Stress-strain curves of ES-P obtained at different temperature (1; 30°C, 2; 70°C, 3; 80°C, 4; 120°C), Crosshead speed ; 0.5cm /min.



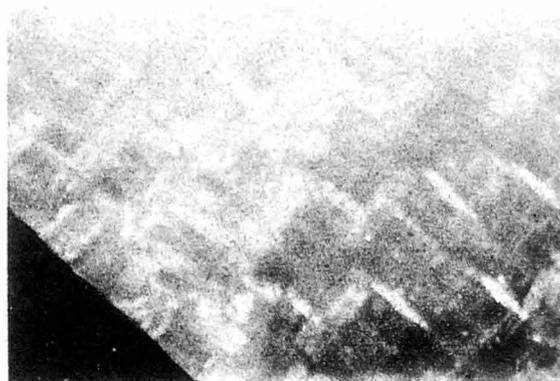
(A)



(B)

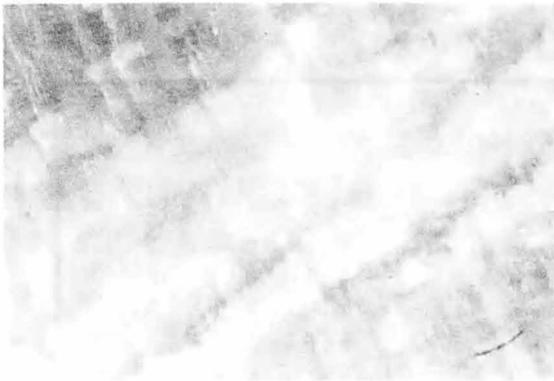


(C)



(D)

Fig.4



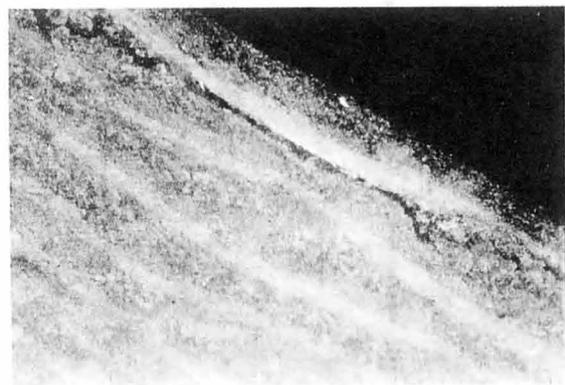
(E)



(F)



(G)



(H)

Fig.4 (A) Flexural fracture surfaces of GFRP at several different temperatures (30, 70, 80, 120°C) ; crosshead speed, 0.5cm/min ; C, compressive site, T, tensional site. The corresponding type of the stress-strain curve in fig.3 is as follows.

H-P 30°C ; 1, 70°C ; 2, 80°C ; 3, 120°C ; 4  
ES-P 30°C ; 1, 70°C ; 2, 80°C ; 3, 120°C ; 4  
VS-P 30°C ; 1, 70°C ; 2, 80°C ; 4, 120°C ; 4

(B)~(H) Microscopic views of bended specimens.

(B) ES-P, 30°C, tensional site; (C) VS-P, 30°C, tensional site; (D) VS-P, 30°C, compressive site; (E) ES-P, 80°C, compressive site; (F) VS-P, 80°C, compressive site; (G) ES-P, 120°C, side edge; (H) VS-P, 120°C, side edge.

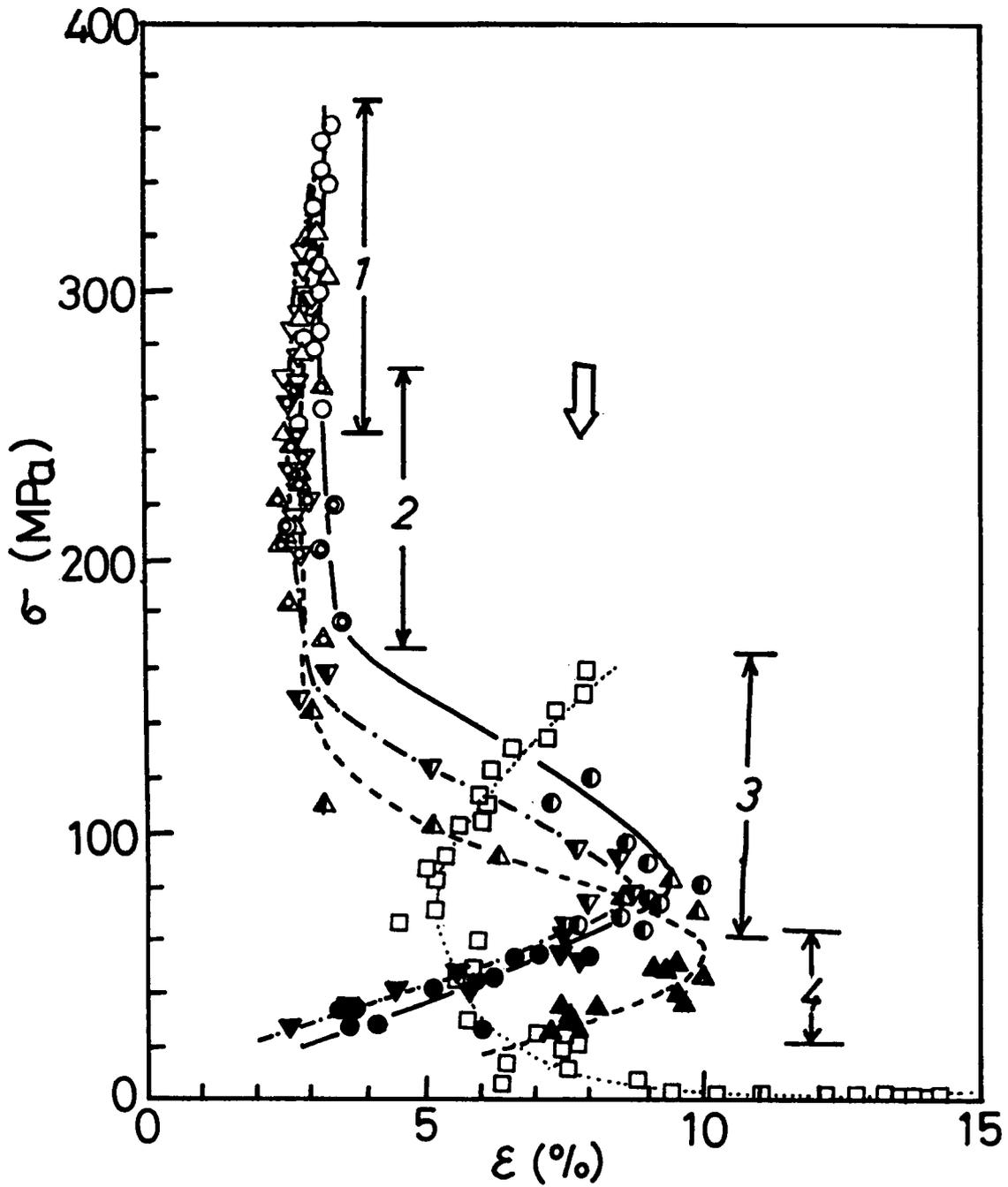


Fig.5 Relationship between  $\sigma$  and  $\varepsilon$ .  $\square$ ; matrix epoxy,  $\nabla$ ; H-P,  $\circ$ ; ES-P,  $\Delta$ ; VS-P.

Type of the stress strain curve in fig.3 is represented as follows :  $\nabla, \circ, \Delta$ ; 1,  $\nabla, \odot, \Delta$ ; 2,  $\nabla, \bullet, \Delta$ ; 3,  $\nabla, \bullet, \blacktriangle$ ; 4.

上昇とともに $\sigma$ 、 $\epsilon$ はいずれも低下し、 $\epsilon$ は極小を示した。さらに高温では $\sigma$ は低下したが、 $\epsilon$ は増大した。GFRPの破壊包絡線はエポキシ硬化物とは異なったが、H-P、ES-P、VS-Pはそれぞれ似た形状を示した。Fig.5には、Fig.3で示した応力-歪み曲線の分類を記号で併記したが、これに対応して破壊包絡線は図のような四つの領域に分けられた。(1)、(2)では $\epsilon$ はほぼ一定で、温度上昇にもなって $\sigma$ は低下した。(3)では温度上昇とともに $\sigma$ は低下、 $\epsilon$ は増大した。(4)はさらに高温で現れ、温度上昇とともに $\sigma$ 、 $\epsilon$ いずれも低下した。

Fig.5から明らかなように、エポキシ硬化物とGFRPでは破壊包絡線の形状が異なり、破壊モードは異なることが考えられる。また、H-P、ES-P、VS-Pについても破壊包絡線の形状は似通っているが、 $\sigma$ および $\epsilon$ の値に差があり、GF表面処理の影響が認められる。

Fig.3, 4, 5ならびに温度の相互の関係について検討した。Fig.3の(1)のような応力-歪み曲線は、Fig.5の領域1に現れるが、これはマトリックス樹脂の $T_g$ 以下の温度領域に相当する。この領域では、 $\epsilon$ はほぼ一定であり、Fig.4-A, B, Cからもわかるように、曲げ破壊は引張側のGFの破損によって起こっている。 $T_g$ 以下ではGFとマトリックス樹脂の弾性の違いによって生ずる繊維周辺の応力集中によって、繊維破断が起これると考えられる [6]。なおVS-Pの領域1における破壊はGFの破損によって支配されるが、圧縮側においても白化が認められた (Fig.4-A, D)。またH-Pでは破損したGF周辺での白化がES-P、VS-Pにくらべて顕著であった。これらはGF-マトリックス間の微細な剥離によるものと考えられ、接着性の差を反映しているものと考えられる。

Fig.3の(2)の曲線はFig.5の領域2において認められ、これはマトリックス樹脂の $T_g$ 付近に相当する。この領域においても $\epsilon$ はほぼ一定であり、曲げ破壊は引張側のGFの破損によって起こっているが、マトリックスの弾性率が低下しており、圧縮側においても座屈による損傷が見られる (Fig.4-A)。

Fig.3の(3)の曲線は、Fig.5の領域3において認められ、この領域はマトリックス樹脂の $T_g$ 以上の温度域である。この領域では圧縮側での座屈が支配的に起こっている (Fig.4-A, E, F)。引張側ではGFが補強効果を示すが、圧縮側ではマトリックス樹脂がゴム状になって繊維の支えがなくなり、繊維破断に至るまでに座屈破壊が起こりやすくなるものと考えられる [7]。

Fig.3の(4)の曲線はFig.5の領域4に認められ、これは領域3よりもさらに高温領域であり、圧縮側での座屈破壊と層間剥離による破壊をともなっている (Fig.4-A, G, H)。この温度領域ではマトリックス樹脂の強度およびマトリックス-GF間の界面接着力が低下し、座屈や層間剥離が支配的に起こるものと考えられる。

以上のようにGFRPの破壊様式は、温度-速度によって四つに大別され、温度、速度、GF表面処理の違いによって $\sigma$ 、 $\epsilon$ 、および破壊後の形態が異なることがわかった。

### 3.2 ガラス繊維強化複合材料における曲げ強度、歪み率の温度、速度依存性とガラス繊維表面処理の影響

Fig.1の一定温度で得られた各曲線を、60℃を基準温度としてスムーズに重なるように速度軸に沿って平行移動することにより、ES-Pの $\sigma$ についてのマスター曲線を得ることができる。同様に、Ep、H-P、VS-Pの $\sigma$ についてのマスター曲線が得られる。Fig.6に得られた $\sigma$ のマスター曲線を示す。また $\epsilon$ についても同様にマスター曲線が得られ、これをFig.7に示す。Fig.6および7には、Fig.3で示した応力・歪み曲線の分類を併記した。マスター曲線に対するGF表面処理の影響は、 $\sigma$ および $\epsilon$ のいずれについても速度領域によってその大小関係が異なっており複雑である。

温度・速度重ね合わせによってマスター曲線を求める際に、速度軸に沿って移動した距離（移動係数） $a_T$ は各温度ごとに異なっており、ES-Pについての $a_T$ の温度依存性は、Arrhenius式(3)に従った。

$$\log a_T = \Delta H / 2.303 R (1/T - 1/T_0) \quad (3)$$

ここで $\Delta H$ ；活性化エネルギー、 $R$ ；気体定数、 $T_0$ ；基準温度である。Fig.8にES-Pの $\sigma$ および $\epsilon$ について得られた、 $a_T$ のArrheniusプロットを示す。Fig.8から明らかなように $\log a_T$ と $1/T$ の関係は折れ曲りを示し、この温度( $T_i$ )の上下で $\Delta H$ が異なった。同様の結果は、Ep、H-P、VS-Pについても得られている。Arrheniusプロットより得られた $\Delta H$ および $T_i$ をTable 1に示す。

Fig.6、およびFig.7から明らかなように、 $\sigma$ および $\epsilon$ のマスター曲線は、Ep、H-P、ES-P、VS-Pの間で差が見られ、GF表面処理の影響が認められた。一方、Table 1では $T_i$ はいずれの場合もほとんど差はないが、 $\Delta H$ については、 $T_i$ より高温側、低温側のいずれについて求めた値も、Ep、ES-P、VS-P、H-Pの間で差がみられた。最も接着性の良好なES-Pでは、 $\Delta H$ はマトリックスのそれに近い値を示したが、接着性の劣るH-Pではマトリックスの値との差が大きかった。 $T_i$ はマトリックス樹脂の $T_g$ に近い値であった。このことから、 $T_g$ 付近を境としてマトリックスの変形や破壊の様式が異なるものと考えられ、先の結果とも一致する。

宮野らは、GF・不飽和ポリエステル系 [7] およびCF・エポキシ系 [8] について、複合材料の曲げ強度、歪み率の温度・速度依存性がマトリックス樹脂によって決まることを報告している。一方、中西ら [9] は、CF・エポキシ系の層間剥離強度 (ILSS) に及ぼす温度、速度、CF表面処理の影響を検討している。ILSSおよび $a_T$ 、 $T_i$ 、 $\Delta H$ の値はCF表面処理によって異なり、ILSSの温度・速度依存性はマトリックス樹脂によって一義的には決まらないことを報告している。一般に、GFに比べてCFは、高強度、高弾性率、低歪みであり、マトリックスとの接着性は表面処理によって大きく異なることが知られている [4,10]。ここで取りあげた系では、GF・マトリックス間の接着性が比較的良好で、表面処理による接着性の差は、CF表面処理の違いによる差にくらべると小さいものと考えられる。またILSSは強化繊維・マトリックス間の接着性を顕著に反

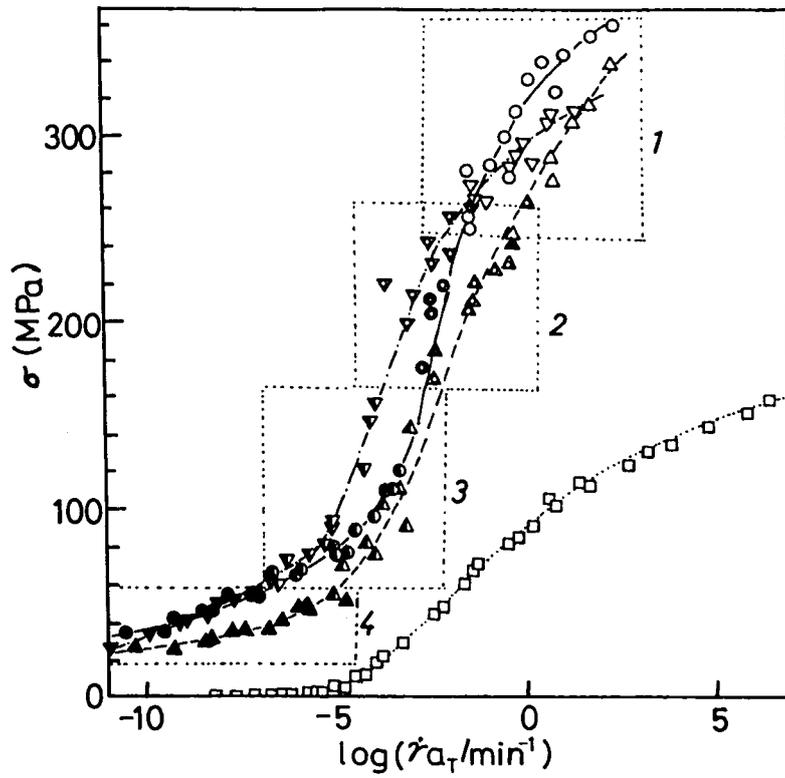


Fig.6 Master curves of flexural strength.  $\square$ ; matrix epoxy,  $\nabla, \nabla, \nabla, \nabla$ ; H-P,  $\circ, \odot, \bullet, \bullet$ ; ES-P,  $\triangle, \triangle, \triangle, \triangle$ ; VS-P.

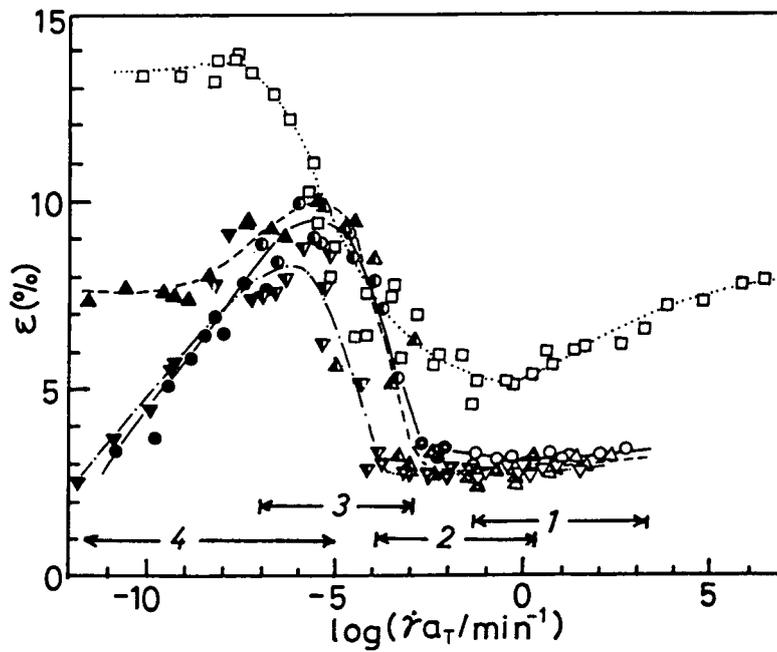


Fig.7 Master curves of flexural strain.  $\square$ ; matrix epoxy,  $\nabla, \nabla, \nabla, \nabla$ ; H-P,  $\circ, \odot, \bullet, \bullet$ ; ES-P,  $\triangle, \triangle, \triangle, \triangle$ ; VS-P.

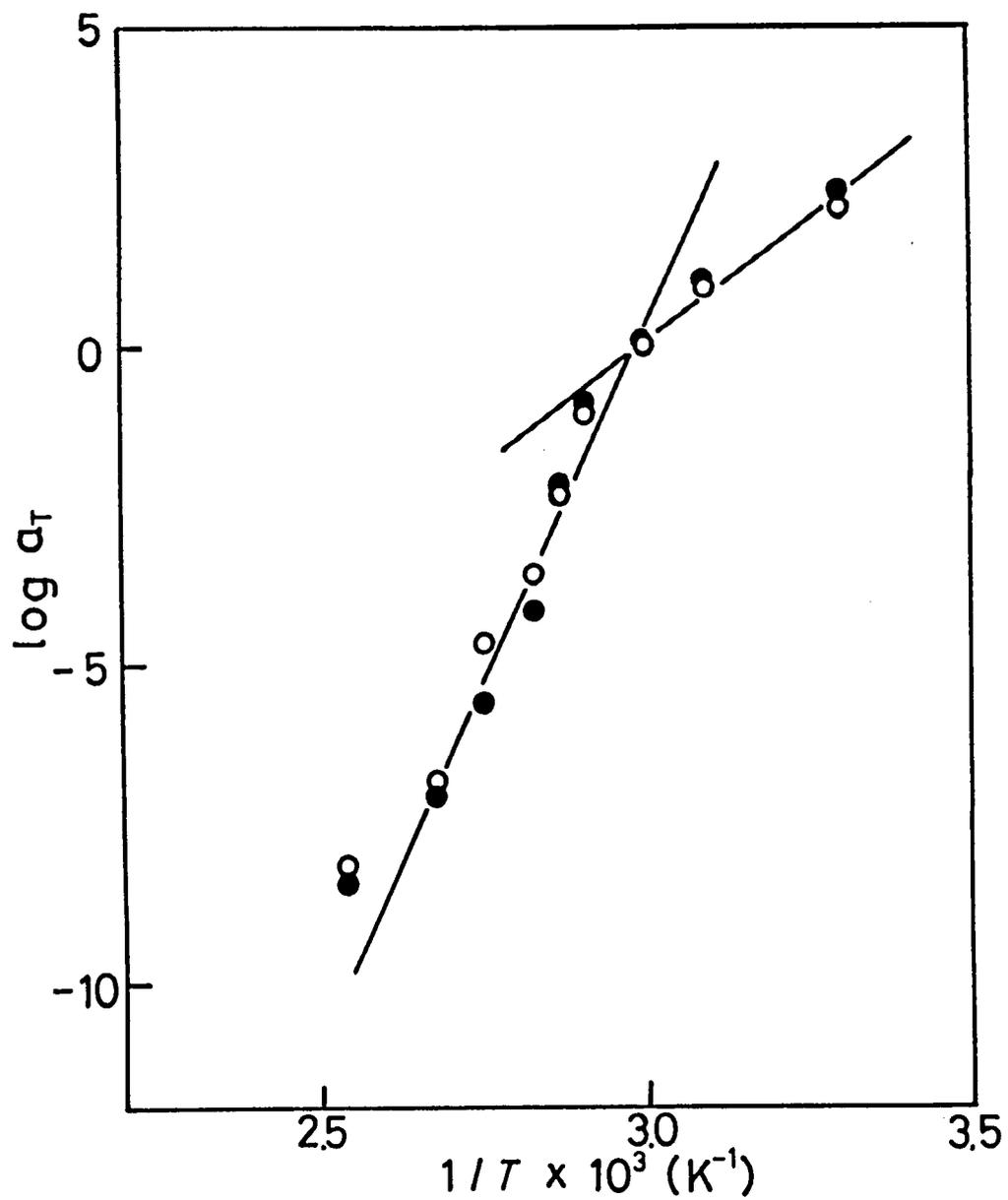


Fig.8 Arrhenius plot of the shift factor for ES-P.  $\circ$ ; obtained for  $\sigma$  ,  $\bullet$ ; obtained for  $\epsilon$  .

映する試験法であり、曲げ試験ではILSSにくらべて接着性の影響が現れにくいものと考えられる [11]。ここで取りあげた系についても、中西らの結果ほど顕著ではないが、GF表面処理の違いによって $\sigma$ 、 $\epsilon$ に差がみられ、 $\Delta H$ にも差が認められることから、複合材料の曲げ強度、歪み率の温度-速度依存性は、マトリックス樹脂によって一義的には決まらず、界面接着性も関与しているといえる。

以上より、今回用いた系ではGF-マトリックス間の接着性は、GF表面処理の違いによって差が見られ、Arrhenius式による $a_T$ の温度依存性は、 $T_g$ 前後で折れ曲りを示し、接着性が良い場合にはマトリックスの場合の温度依存性とほぼ一致するが、接着性が低い場合はマトリックスのそれとは差が生ずるものと考えられる。

### 3.3 ガラス繊維強化複合材料の動的粘弾性と曲げ特性

$E_p$ 、H-P、E-P、VS-Pの動的粘弾性測定により得られた貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ ) の温度変化をそれぞれ Fig.9、Fig.10 に示す。Fig.9では、 $E'$  の値は全温度領域で、 $ES-P > VS-P > H-P > E_p$  となっており、またガラス領域にくらべてゴム領域においてその差が顕著である。

フィラーとマトリックスの接着性を評価する方法として、Cavailleら [12] は、次式によって表される  $C$  を用いている。

$$C = (E'_{g} / E'_{r})_{\text{comp}} / (E'_{g} / E'_{r})_{\text{resin}} \quad (4)$$

$E'_{g}$ 、 $E'_{r}$  はそれぞれガラス領域およびゴム領域における  $E'$  の値であり、添字は複合材料、およびマトリックス樹脂についての値である。 $C$  の値が小さいほどフィラーとマトリックスの接着性が大きいことを示している。 $E'_{g}$  として  $50^{\circ}\text{C}$ 、 $E'_{r}$  として  $120^{\circ}\text{C}$  (エポキシ硬化物) または  $150^{\circ}\text{C}$  (GFRP) での測定値を用いて  $C$  の値を求めると、 $0.027$  (H-P)、 $0.017$  (ES-P)、 $0.020$  (VS-P) であった。このことから H-P、ES-P、VS-P で接着性に差があるといえる。

$E''$  については、いずれもマトリックスのガラス転移に基づくピークを  $75^{\circ}\text{C}$  付近に示している。H-P、ES-P、VS-P では、このピークに加えて高温側に二つのピーク ( $\alpha'$ 、 $\alpha''$ ) が認められた。同様の高温側副転移のピークについては、兎玉によって報告されており、 $\alpha'$  ピークは、GFによって拘束されたマトリックス部分の緩和、 $\alpha''$  ピークは、界面樹脂層と GF 間の摩擦あるいはすべりに基づく緩和と推定されているが [13]、詳細については検討されていない。破壊モードあるいは  $\epsilon$  と  $E''$  の関連性を明確にするため、 $10\text{Hz}$  における仮想的な曲げ歪み率  $\epsilon(600)$  を、 $\epsilon$  についてのマスターカーブ (Fig.7) または Arrhenius プロット (Fig.8) から見積った。

Fig.11 に  $\epsilon(600)$  および  $E''$  の温度依存性を示した。この結果から、エポキシ硬化物の場合、 $T_g$  付近で  $\epsilon(600)$  は極小値を示し、Fig.5 と同様の傾向が見られた。ES-P、VS-P の場合、 $\epsilon(600)$  は  $\alpha'$  ピーク付近から立ち上がり、 $\alpha''$  ピークとほぼ同じ温度付近でピーク値を示し、その後低下した。 $\epsilon$  が低下する温度領域は、Fig.5 の層間剥離が生

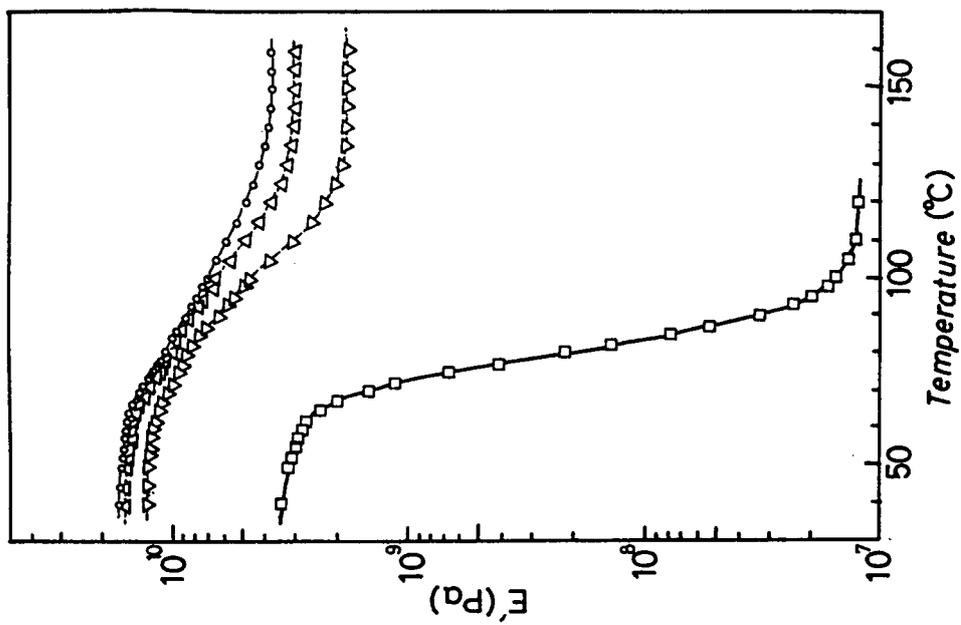


Fig.9 Temperature dependence of  $E'$ .  
 □; matrix epoxy, ▽; H-P, ○; ES-P,  
 △; VS-P.

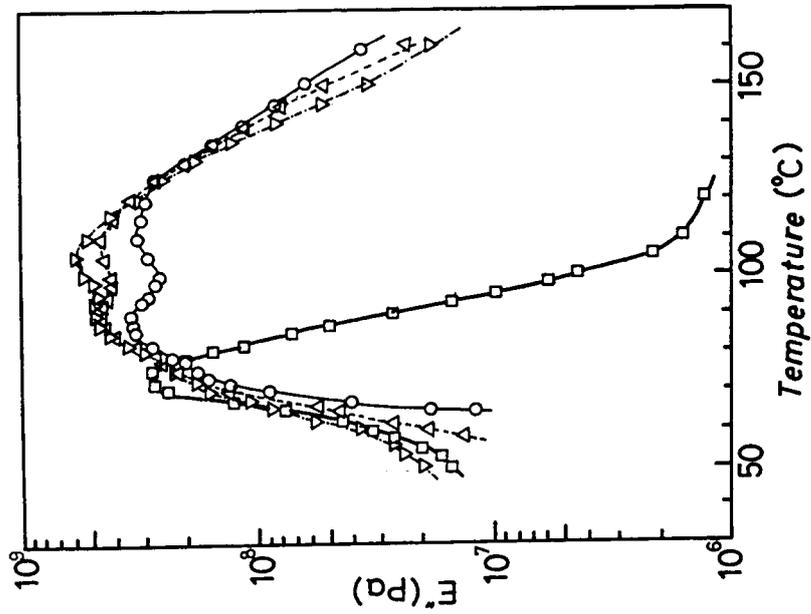


Fig.10 Temperature dependence of  $E''$ .  
 □; matrix epoxy, ▽; H-P, ○; ES-P,  
 △; VS-P.

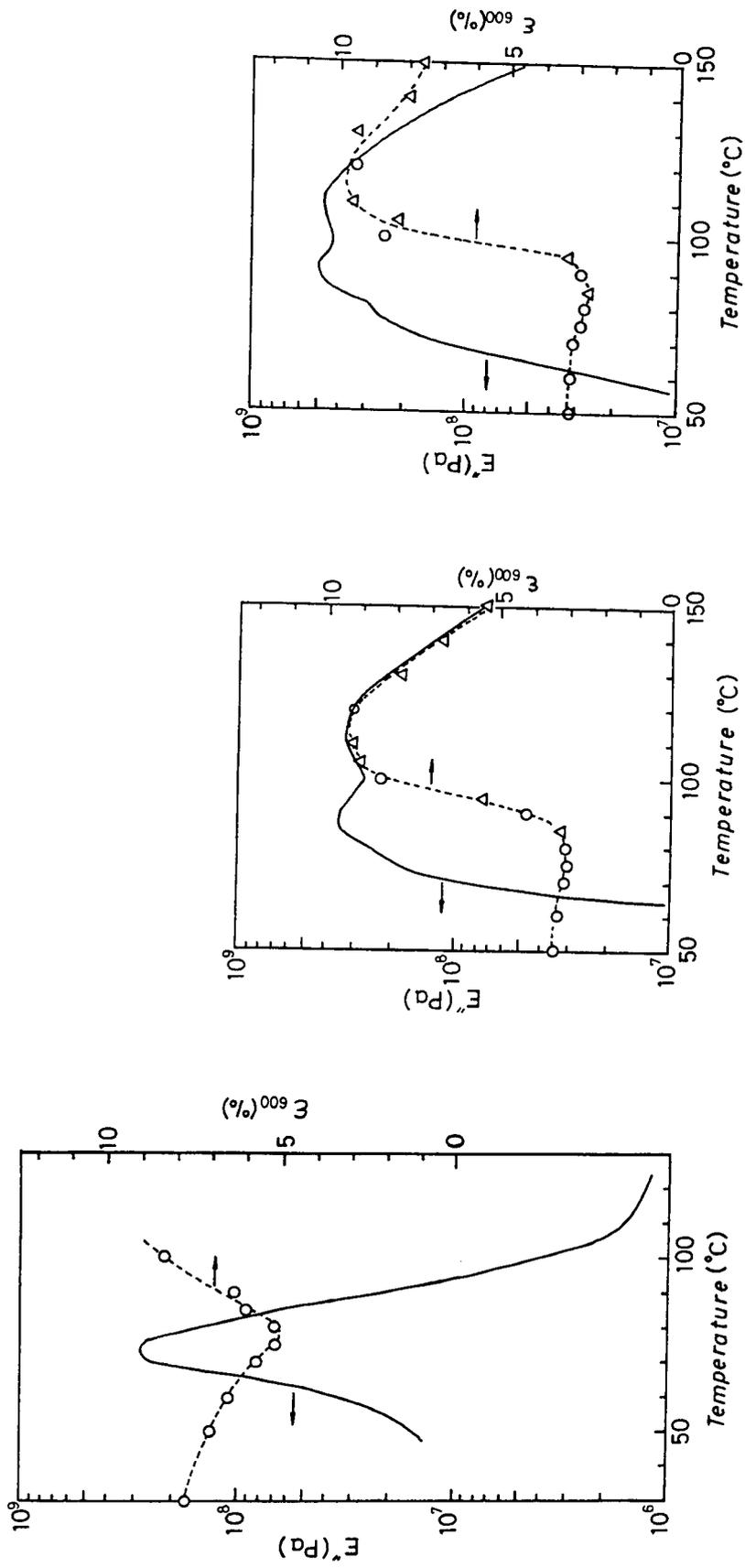


Fig.11 Temperature dependence of  $E^*$  and  $\epsilon(600)$ . (a) Matrix epoxy, (b) ES-P, (c) VS-P. (O); Calculated from master curves of  $\epsilon$ , ( $\Delta$ ); calculated from the Arrhenius plot of  $aT$  obtained for  $\epsilon$ .

じる温度領域と一致している。したがって、 $\alpha''$  ピークは層間剥離を引き起こすような、界面樹脂層とGF間の摩擦あるいはすべりに基づく緩和と結論できる。

H-P、ES-P、VS-Pでは $E''$  ピークの高さに差があり、GF-マトリックス間の接着性に差があるといえる。しかし、Fig.10に見られたような、高温側副転移は、フィラー・マトリックス間の相互作用が大きい場合に現れることが知られている[4, 13]。Fig.10において、いずれのGF表面処理の場合にも、高温側の副転移が見られたことから、GF-マトリックス間相互作用は比較的大きく、曲げ試験の場合、表面処理の違いによる差が顕著に現れにくかったものと考えられる。

以上の結果から、 $E'$  から求められるC値、あるいは $E''$  ピークの高さは、GF表面処理の違いによって異なっており、GF-マトリックス間の接着性に差が見られること、 $E''$  においてガラス転移よりも高温側に現れる $\alpha''$  ピークは、界面樹脂層とGF間の摩擦あるいはすべりに基づく緩和と考えられること、がわかった。

#### 4. まとめ

種々の温度・歪み速度下でのGFRPの $\sigma$ 、 $\epsilon$ の測定および動的粘弾性測定に及ぼすGF表面処理の影響について検討し、以下の知見を得た。GFRPの破壊様式は、温度・速度によって四つに大別され、温度、速度、GF表面処理の違いによって $\sigma$ 、 $\epsilon$ 、および破壊後の形態が異なった。 $\sigma$ および $\epsilon$ について、温度・速度重ね合わせの際に得られる移動係数 $a_T$ はArrhenius式に従い、GF-マトリックス間の接着性が良い場合には $a_T$ の温度依存性はマトリックスの温度依存性とほぼ一致するが、接着性が低い場合には差が認められた。動的粘弾性の $E'$ の結果および $E''$ ピークの高さから、GF表面処理の違いによって、GF-マトリックス間の接着性に差が認められた。 $E''$ においてガラス転移よりも高温側に現れる $\alpha''$ ピークは、界面樹脂層とGF間の摩擦あるいはすべりに基づく緩和と考えられる。

FRPにおける強度、歪みの温度・速度依存性は、マトリックス樹脂だけでは決まらず、繊維表面処理の違いに基づく界面接着性についても考慮する必要があることがわかった。

#### 5. 参考文献

- [1]. I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd ed., John Wiley, New York (1985), p.140.
- [2]. Y. Miyano, M. Kanemitsu, T. Kunio, H. Kuhn. *J.Composite Mater.*, 20, 520 (1986).
- [3]. 足立公洋、山口宗明、高橋高子、田中勝敏、高分子論文集、42, 383 (1985).
- [4]. 児玉峯一、狩野勇、小林淳二、高分子論文集、42, 383 (1985).
- [5]. M. Kimoto, *J.Mater. Sci.*, 25, 3327 (1990), 木本正樹、高分子論文集、47, 741 (1990).
- [6]. K. Mizutani, T. Iwatsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 2649 (1980).

- [7]. 鈴木克人, 宮野靖, 材料, 25, 302 (1976) .
- [8]. 金光学、宮野靖、国尾武、材料, 33, 869 (1984)
- [9]. 中西洋一郎、沢田吉裕、第32回材料研究連合講演会要旨集、京都 (1988) p.275.
- [10]. 大西均、岩津恒良、吉井稔、三崎敏一、水谷潔、貴志純一、大阪府立工業技術研究所報告, 75, 47 (1979)
- [11]. D. Hull 著、宮入裕夫他訳、“複合材料入門”、培風館、東京 (1984)、p.49.
- [12]. J. Y. Cavaille, G.P. Johari, and G. Mikolajczak, *Polymer*, 28, 1841 (1987).
- [13]. M. Kodama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2165 (1976) .



## 第7章

### エポキシ/ポリイミド・アロイをマトリックスとする 炭素繊維複合材料における相構造およびその形成過程

#### 1. 緒言

多くの種類の高性能、高機能高分子材料が開発され、その用途が広がるとともに、要求される性能、機能は、より高度化、多様化している。たとえば耐熱性と成形加工性、高弾性率とタフネスなど一見相反する特性を両立することが求められ、単一の材料では対応しにくい状況となっている。また、経済効率が求められ、合成的手法によって新規高分子材料を開発することは困難な状況になりつつある。そこで、既存の二成分以上の高分子の複合化、あるいは他の材料との複合化によって、高性能化、新たな機能を有する材料を創出しようとする、ポリマーアロイや複合材料の考え方が指向された。

エポキシ樹脂は良好な接着性、耐熱性、耐薬品性、電気的特性を有し、接着剤、塗料、構造部材をはじめ、電子分野、航空宇宙分野など多方面で用いられている。しかし、分子鎖が滑りにくく、硬化物は硬くて脆いため、改善が望まれている。エポキシ樹脂の破壊靱性を向上させる手法としては、液状ゴムの混入が比較的古くから検討されてきた[1, 2]。しかし、弾性率、耐熱性が低下し、網目鎖密度の高い樹脂に対して有効ではないことから、エンジニアリングプラスチックや末端反応性耐熱性樹脂オリゴマーをブレンドする手法が検討されはじめた[3-6]。

一方、ブレンド樹脂を複合材料のマトリックスとして用いる場合、強化材との界面におけるぬれ、拘束など複合材料特有の問題から、バルク樹脂中とは異なった高次構造、物性を示すことが予想されるが[7, 8]、詳細については調べられていない。

第1編、第1章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相溶性と相構造について検討し、硬化物の相構造は硬化前の相溶性および樹脂の反応性によって決まることがわかった [9]。第2章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相構造と破壊靱性について検討し、構成するエポキシあるいはポリイミドの破壊靱性が大きいほど混合系の破壊靱性は大きいこと、ポリイミド相とエポキシドメイン間の界面接着性が良好なほど破壊靱性が大きいこと、エポキシ/ポリイミドの相溶性および系の硬化反応性の相違によって、相分離と構造固定のタイミングが異なり、相構造および破壊靱性が異なること、エポキシ/ポリイミドの相溶性および相構造は、ある適切な範囲にある場合に靱性の向上が認められること、などの知見を得た [10]。

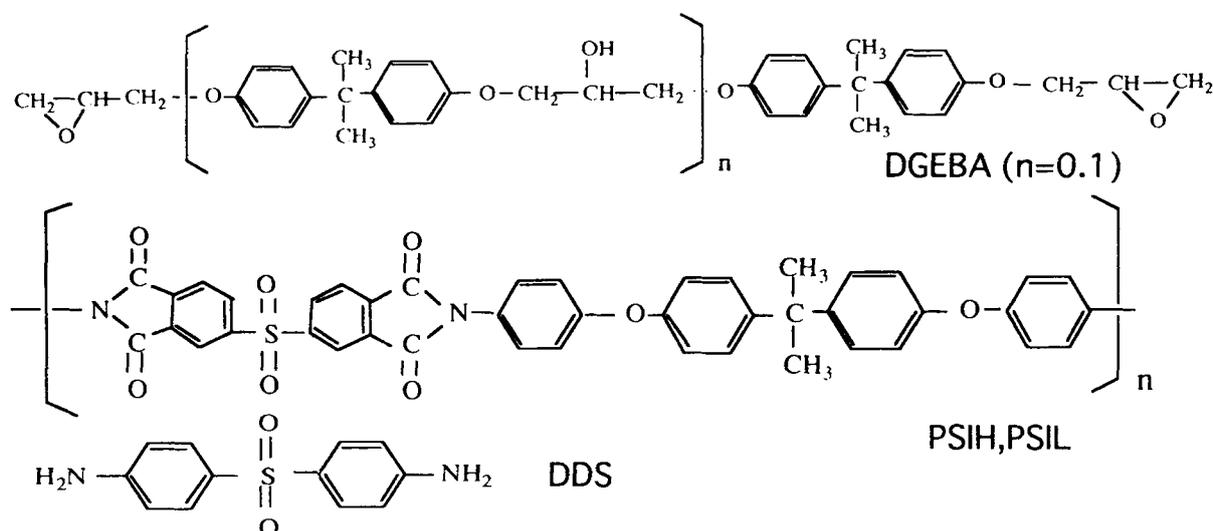
また、第2編では、繊維強化複合材料 (FRP) のマクロな構造、および繊維・樹脂界面構造と物性の関係について検討した。第5章では、ホログラフィー干渉法を用いて

FRPにおける欠陥の検出限界について検討し、サブミクロンオーダーの変形を評価できることがわかった。また、いくつかのFRP積層板についてポアソン比を測定し、繊維の種類、配向方向、積層構成に依存することがわかった。第6章では、表面処理の異なるガラス繊維（GF）を用いた複合材料（GFRP）について、動的粘弾性測定および種々の温度、歪み速度下での曲げ応力、曲げ歪み率の測定を行い、破壊形態、温度・速度重ね合わせあるいは界面接着性に及ぼすGF表面処理の影響について検討した。その結果、GFRPの破壊様式の温度、速度依存性、および温度・速度重ね合わせの際の移動係数の温度依存性は、GF表面処理の違いによって異なること、動的粘弾性測定の結果から、GF表面処理の違いによってGF・マトリックス間の接着性に差が認めれること、FRPにおける応力、歪みの温度・速度依存性はマトリックス樹脂だけでは決まらず、繊維表面処理の違いに基づく界面接着性についても考慮する必要があること、などの知見を得た。

本章では、これらの結果をふまえて、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを炭素繊維複合材料（CFRP）のマトリックスとして用いた際の、マトリックスにおける相構造およびその形成過程について検討した。また、硬化温度、炭素繊維（CF）含有率、ポリイミドの分子量が異なることによって、相構造および形成過程にどのような影響を及ぼすかについて、バルク樹脂と比較し、検討した[11]。

## 2. 実験

エポキシ樹脂オリゴマーとしては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（DGEBA; エピコート 828, 油化シェルエポキシ（株）製）を用い、硬化剤としては、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（DDS; 東京化成工業製）を化学当量用いた。添加したポリイミドは、ポリスルホンエーテルイミドであり、分子量の異なるものを2種類用いた（PSIL,  $M_n=16,700$ ,  $M_w=36000$  (S-63L) および PSIH,  $M_n=28,700$ ,  $M_w=63000$  (S-63H), いずれも新日本理化製）。ポリイミド混合率は、全樹脂中の20wt%とした。用いた化合物の化学構造式を以下に示す。



樹脂バルク試料の調製方法は以下のとおりである。ジクロロメタンにポリイミドを溶解させ、あらかじめ溶解混合したDGEBA/DDSとともに混合し、溶解させた。三成分混合溶液を注型後、溶媒を蒸発させ、真空乾燥、減圧脱泡した後、所定温度の硬化炉中で硬化させた。詳細については第1章に記したとおりである。

CFとしては、ピッチ系短繊維（ドナカーボ・Sミルド、S-242、繊維径13 $\mu$ m、繊維長0.37mm、表面処理としては無処理のもの、大日本インキ製）を市販のまま、またはPAN系長繊維（トレカT300B、表面処理としては無処理のもの、東レ製）をアセトンにより洗浄した後、乾燥して用いた。

DGEBA/DDS/ポリイミド三成分のジクロロメタン溶液に短繊維CFを混合し、風乾、減圧乾燥した後、これを所定温度でプレス成形し、硬化炉中で後硬化してCFRPを調製した。CF含有率は、20または60wt%の2種類を作製した。樹脂バルク試料およびCFRPの硬化条件は、200 $^{\circ}$ C6h、あるいは130 $^{\circ}$ C12h+200 $^{\circ}$ C3hのいずれかとした。

直径20mmのガラス製カバーガラスに長繊維CFをランダムに並べ、DGEBA/DDSまたはDGEBA/DDS/ポリイミド三成分のジクロロメタン溶液（約20wt%）を滴下し、風乾した後、スペーサーとして40 $\mu$ mのPETフィルムをカバーガラスの縁に挟み、もう一枚のカバーガラスをかぶせた。このようにして作製した試料を、温度コントロールの可能なホットステージ付き光学顕微鏡下で加熱し、硬化時における形態変化を観察した。

硬化物の動的粘弾性は、セイコーインスツルメンツ製SDM-5600を用いて10Hz、曲げモードにて測定した。破断面の形態観察は、走査型電子顕微鏡（SEM；エリオニクス社製ESA-2000）を用いて行った。硬化物から20mm X 10mm程度の試料を切り出し、予め切り欠きを入れた後、液体窒素中で十分に冷却し、ハンマーとカッターナイフを用いて室温において試料を切り欠き部分から速やかに破断し、平滑な破断面を作製してSEM観察に供した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 樹脂バルクおよびCFRPマトリックスの形態

DGEBA/DDS/ポリイミド樹脂バルク硬化物の破断面SEM写真をFig.1に示す。破断面をジクロロメタンによりエッチングした後、SEM観察した結果、写真で白く見える部分はポリイミドリッチ相、黒く見える部分はエポキシリッチ相であることがわかっている。Fig.1a,c,dでは、ポリイミドリッチ相連続相中にエポキシリッチドメイン同士が近接して存在する逆海島構造がみられ、Fig.1bではエポキシリッチドメインの大きさが不均一であり共連続相構造に近い構造がみられた。PSIH混合系ではPSIL混合系に比べてエポキシドメインの径が小さく、Fig.1a,dではエポキシドメインがややいびつであった。初期硬化温度が高い方がエポキシ粒子間の距離は大きかった。

DGEBA/DDS/ポリイミド混合系をマトリックスとするCFRPについて、破断面SEM観察した結果をFig.2、3に示す。なおポリイミドを添加しないDGEBA/DDS硬化物で

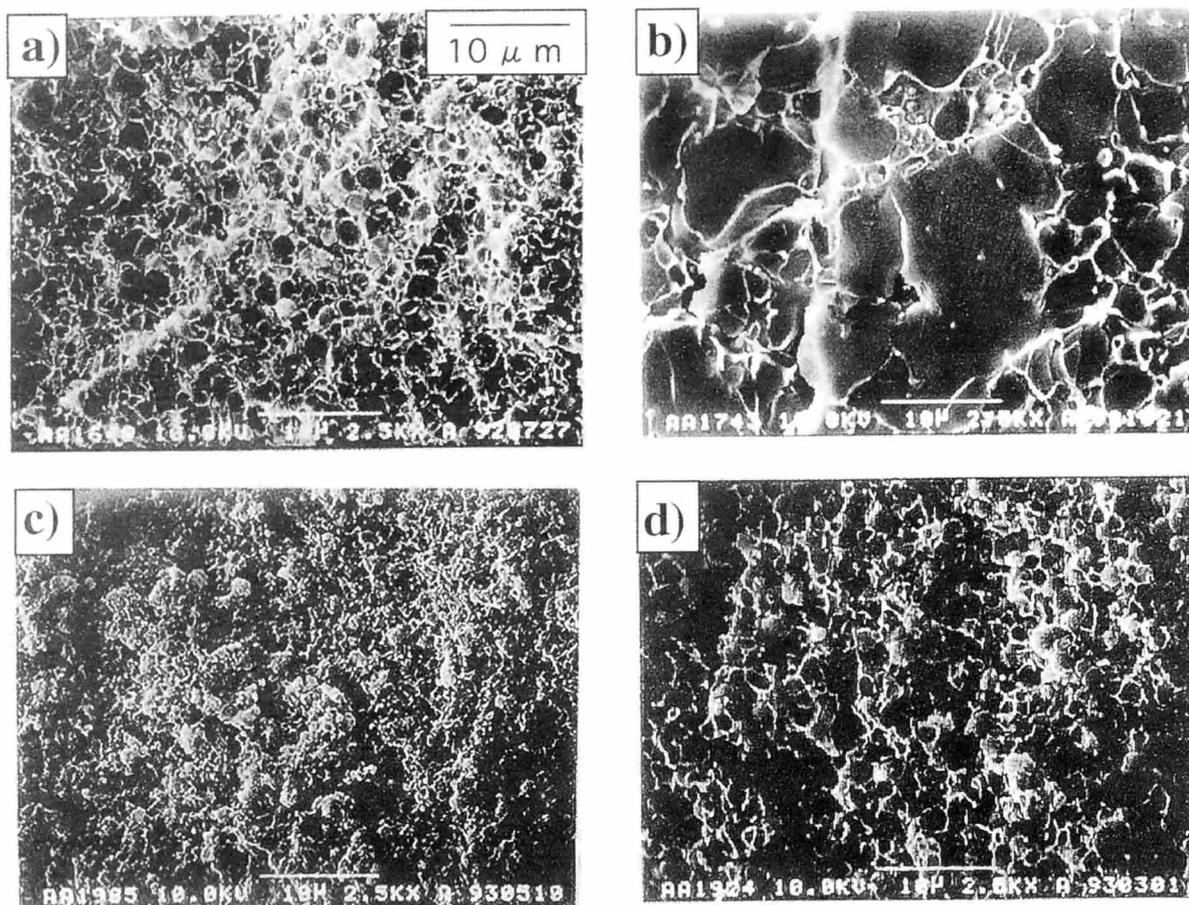


Fig. 1 SEM photographs of cured resin fracture surface. Resin composition and cure conditins were as follows, (a) DGEBA/DDS/PSIL = 100 : 33 : 35, cured at 130°C 12h + 200°C 3h, (b) DGEBA/DDS/PSIL = 100 : 33 : 35, cured at 200°C 6h, (c) DGEBA/DDS/PSIH = 100 : 33 : 35, cured at 130°C 12h + 200°C 3h, (d) DGEBA/DDS/PSIH = 100 : 33 : 35, cured at 200°C 6h.

は、樹脂バルク試料、CFRPマトリックスともに、顕著な相構造は認められなかった。

CF含有率が20wt%、初期硬化温度が200°Cの硬化物 (Fig.2cおよび3c) では、樹脂バルク試料 (Fig.1b,d) に似かよった形態が認められた。CFはエポキシリッチ相中 (Fig.2c) またはエポキシ粒子に接して (Fig.3c) 存在した。

CF60wt%、初期硬化温度が200°Cの硬化物では、エポキシリッチ相がCFの周囲に薄い層状となって存在した (Fig.2d, 3d)。

初期硬化温度が130°Cの硬化物では、エポキシリッチ相がCFの周囲を円筒状に取り囲む形態が見られた (Fig.2a,2b,3a,3b)。

CF60wt% 硬化物の場合、マトリックス部分の形態についても樹脂バルク試料 (Fig.1a-d)とはかなり異なり、部分的にエポキシリッチ相が多い部分 (Fig.3d) や、エポキシリッチドメインの大きさが樹脂バルクの場合とは異なった部分 (Fig.2d) が認められた。後者に類似した形態は、同じ硬化条件でポリイミド含有率が高い場合に認

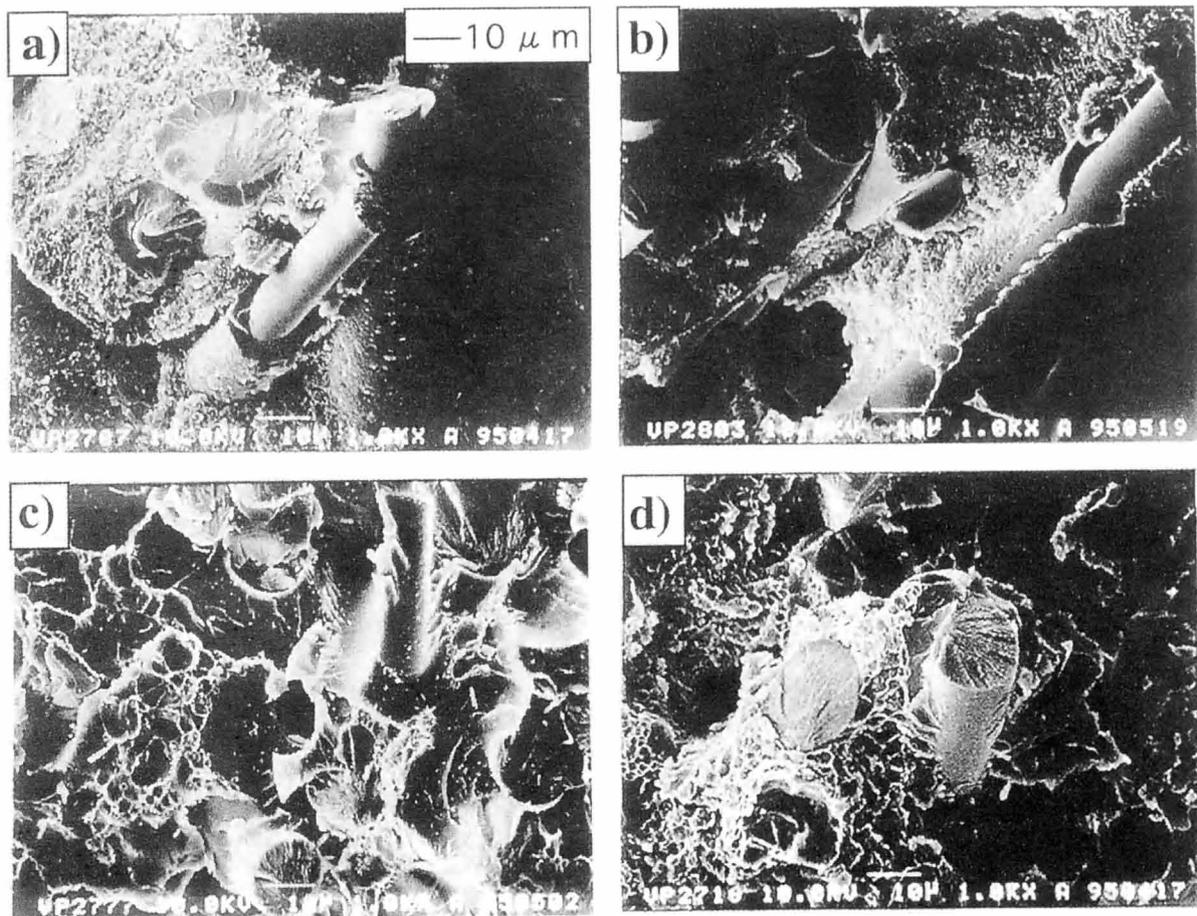


Fig. 2 SEM photographs of fracture surface of CPRP consisting of DGEBA/DDS/PSIL matrix . Matrix composition; DGEBA/DDS/PSIL = 100 : 33 : 35, CF contents and cure conditions were as follows. (a) CF=20wt%, 130°C 12h + 200°C 3h, (b) CF=60wt%, 130°C 12h + 200°C 3h, (c) CF=20wt%, 200°C 6h, (d) CF=60wt%, 200°C 6h.

められた[9]。

樹脂バルク試料やCFRPマトリックスの一部において認められた逆海島構造の形成過程については、物理的性質の異なる二つの相（高分子絡み合い相と液体相）に相分離することによる粘弾性効果に基づくとする説[12]が有力である。ガラス転移温度が大きく異なる二相混合系では、相分離によってよりやわらかい相が穴として出現する。ドメイン形状は界面張力で決まり、高分子特有の粘弾性効果が相分離に影響を与えると考えられている。エポキシ/ポリイミド混合系では、相溶の状態から、液状のエポキシリッチ相と粘度の高いポリイミドリッチ相とに相分離することによる粘弾性相分離が生じ、硬化によって構造が固定されるものと考えられる。もう一つの考え方としては、以下のような説もある。硬化初期において相溶している混合系が、エポキシの硬化の進行にともなって分子量が増大し、スピノーダル分解により相分離し、更に硬化が進むとエポキシリッチ相は球状となり、硬化のある段階で構造が固定される、というものである。相分離と硬化反応との競争によって硬化物の高次構造が決まるも

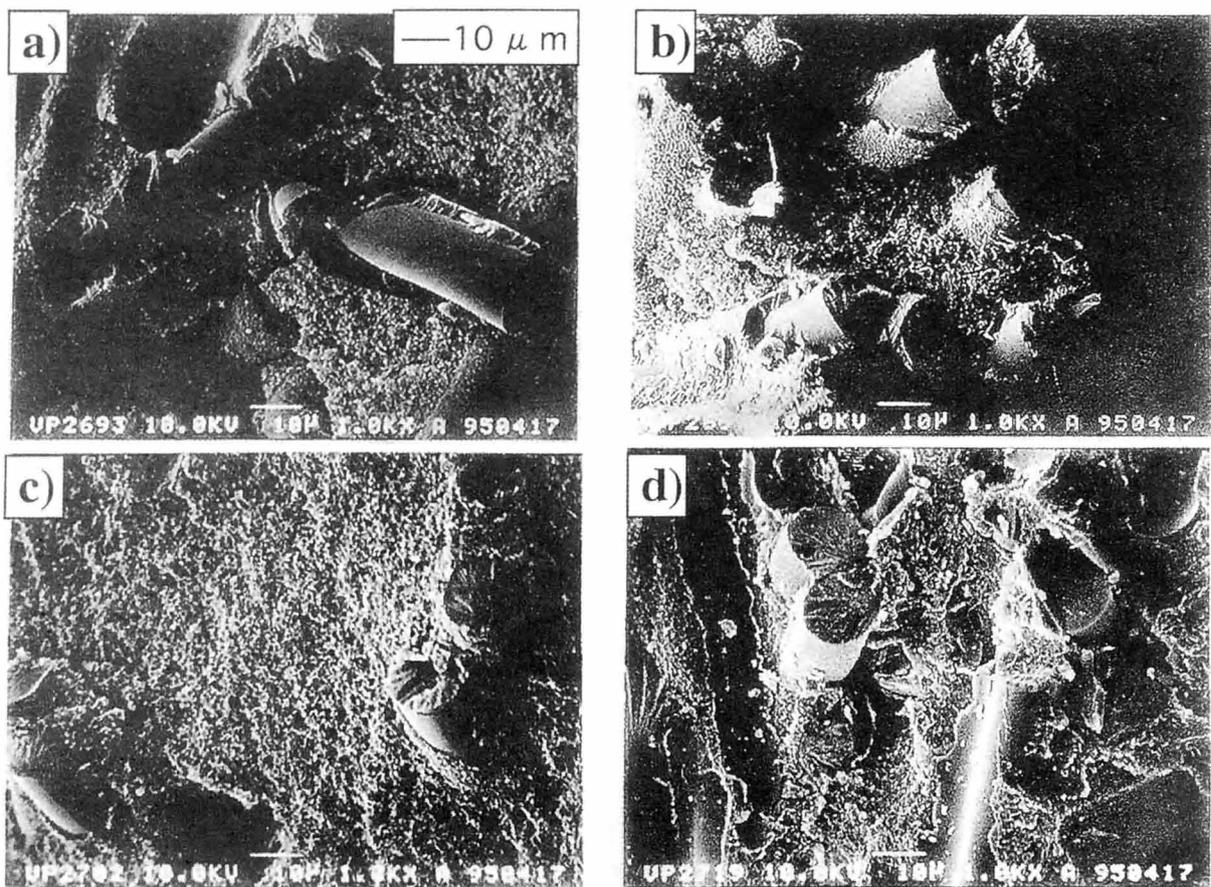


Fig. 3 SEM photographs of fracture surface of CFRP consisting of DGEBA/DDS/PSIH matrix. Matrix composition; DGEBA/DDS/PSIH=100:33:35, CF contents and cure conditions were as follows. (a) CF=20wt%, 130°C 12h + 200°C 3h, (b) CF=60wt%, 130°C 12h + 200°C 3h, (c) CF=20wt%, 200°C 6h, (d) CF=60wt%, 200°C 6h.

のと考えられている [3]。Fig.1 の様に、初期硬化温度の相違によってエポキシドメインの大きさが異なることなど、相分離と硬化反応の競争、相構造の固定については後者の説の関与が考えられる。

複合材料のマトリックスとして熱硬化性樹脂ブレンドを用いる場合、硬化反応、相分離現象とともに、強化材により拘束された場での樹脂による表面ぬれ現象が競合すると考えられる[7]。また、CF表面近傍はマトリックスにくらべて表面活性であり、アミン類が吸着しやすく、硬化が不均一に進行する可能性も考えられる[13]。エポキシ/酸化アルミの界面においても、硬化剤であるアミンが界面に偏在することが知られている[14]。ブレンド系樹脂について、複合材料中ではバルク樹脂と異なった形態がみられたり [5,6]、表面付近において偏析が起こる [8] ことが報告されているが、これは上記のような現象の関与が考えられる。

エポキシ/ポリイミドをマトリックスとするCFRPの硬化条件、CF含有率、混合するポリイミドの種類などを変えることによって、硬化反応、相分離、およびマトリックス樹脂/CF間のぬれ、のそれぞれの速度、状態が変化し、構造固定のタイミングが

異なるものと考えられる。また硬化条件の相違によって、相分離した二相におけるポリイミド含有濃度が異なり、樹脂の表面自由エネルギーなどに差が生じ、偏析のしかたが異なるものと考えられる。

以上をまとめると、DGEBA/DDS/ポリイミド(20wt%)硬化物の破断面SEM像では、ポリイミドリッチ相連続相中にエポキシリッチドメインが近接して存在する逆海島構造、またはエポキシリッチドメインの大きさが不均一な共連続相構造がみられた。DGEBA/DDS/ポリイミド混合系をマトリックスとするCFRPでは、初期硬化温度が高く、CF含有率が20wt%程度の場合、CFRP中の相構造は樹脂バルクの構造と大きく異ならなかったが、初期硬化温度が低い場合、あるいはCF含有率が60wt%程度の場合、エポキシリッチ相がCFの周辺に偏在した。CFRPマトリックス中の相構造は、相分離、硬化反応およびCF表面でのぬれ現象が競合し、系の粘度やCFによる拘束力によって相構造が異なるものと考えられる。

### 3.2 エポキシ/ポリイミド混合系をマトリックスとするCFRPにおける構造形成

DGEBA/DDS/ポリイミドをマトリックスとするCFRPでは、高次構造は、相分離、硬化反応およびCF表面でのぬれ現象の競合によって決まるものと考えられた。そこで、硬化時の硬化条件やCFの拘束条件を変えて、形態変化を光学顕微鏡により観察し、結果をFig.4-8に示す。ポリイミドを含まないDGEBA/DDSとCFの系でも、CF近傍ではマトリックス部分とは若干異なっており(Fig.4)、薄いぬれ層が形成されているものと考えられる。

DGEBA/DDS/ポリイミドとCFの混合系で、硬化温度が低い場合、CF近傍のぬれ層は、CFの間隔とは無関係に、相分離する前の厚さをほぼ保ったまま相分離が生じており、相分離後、ぬれ層はより明瞭に、やや厚くなっている(Fig.5, 7)。

一方、硬化温度が高い場合、相分離する前には薄いぬれ層が見られたが(Fig.8a)相分離の進行とともにぬれ層は薄くなっている。CFの間隔が広いところでは、CF近傍でもほとんどマトリックス部分と同じ形態になっているが、CFの間隔が狭いところでは相分離の後期に黒いエポキシリッチ相が現れている。

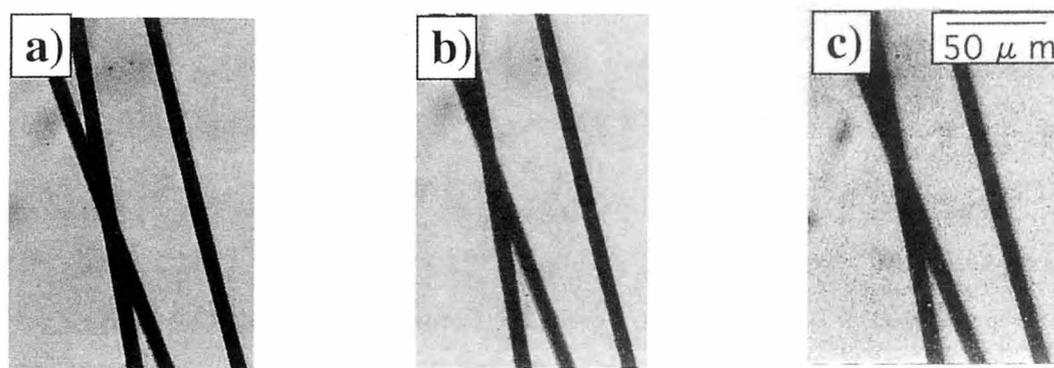


Fig.4 Optical micrographs of CF/DGEBA/DDS during cure. Resin composition, DGEBA/DDS=100 : 33, cured at 160°C for (a)20min, (b)65min, (c)90min.

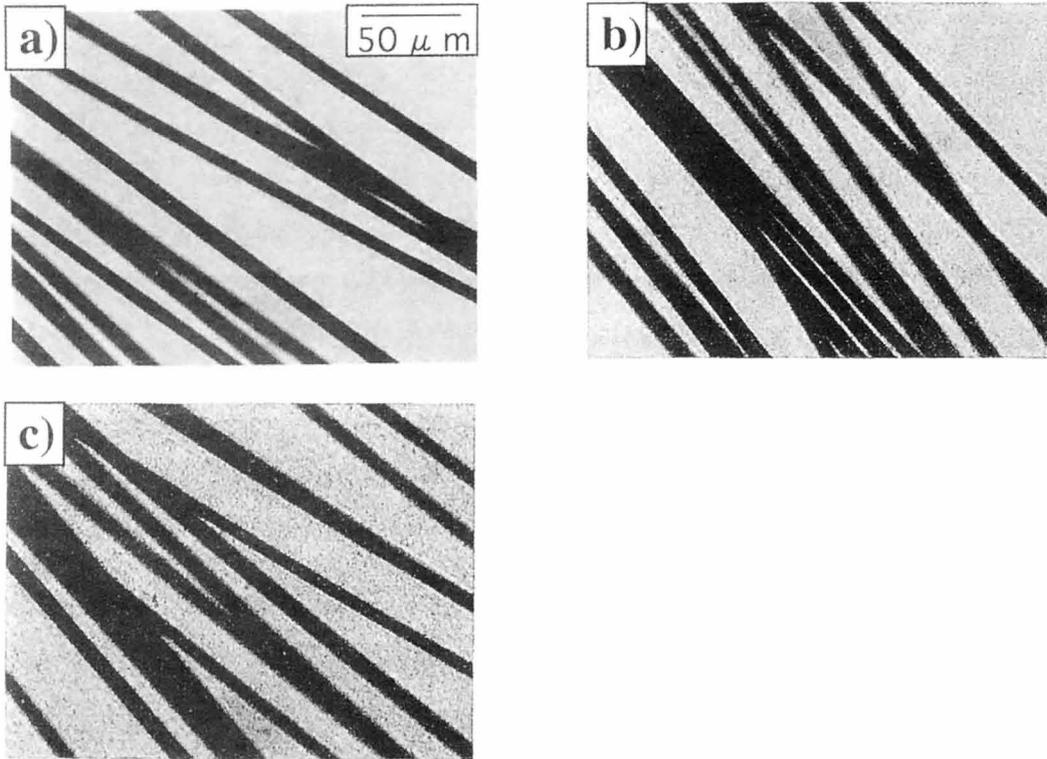


Fig.5 Optical micrographs of CF/DGEBA/DDS/PSIL during cure. Resin composition, DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, cured at 130°C for (a)30min, (b)41 min, (c)55min.

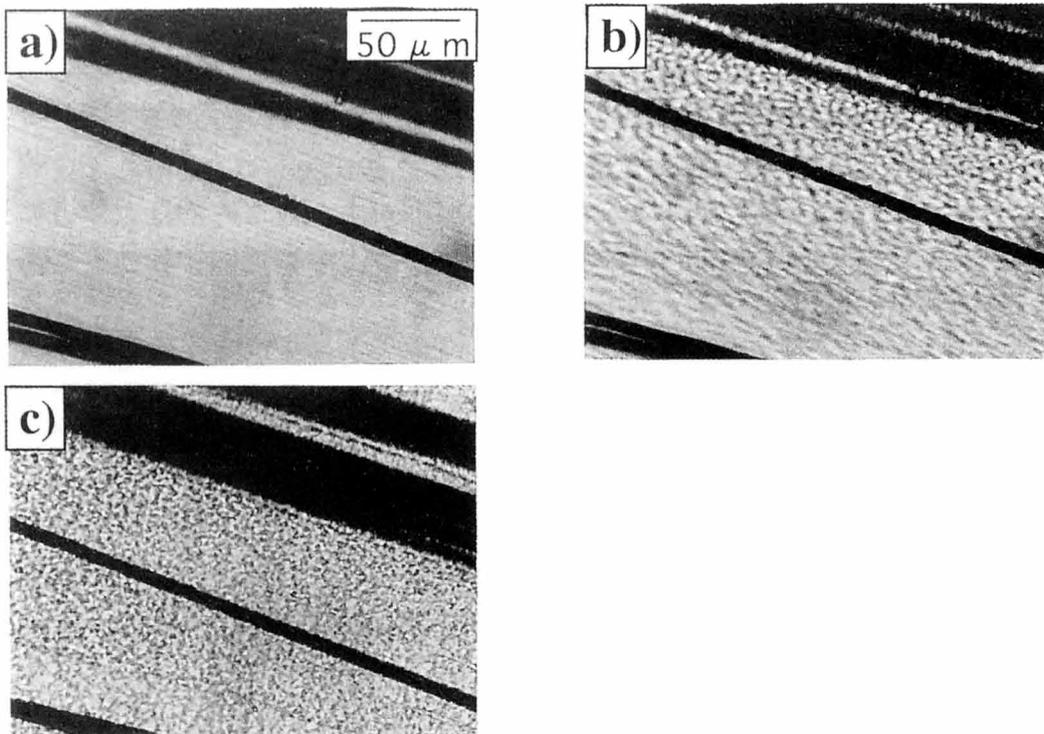


Fig.6 Optical micrographs of CF/DGEBA/DDS/PSIL during cure. Resin composition, DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, cured at 200°C for (a)3min, (b)4min, (c) 10min.

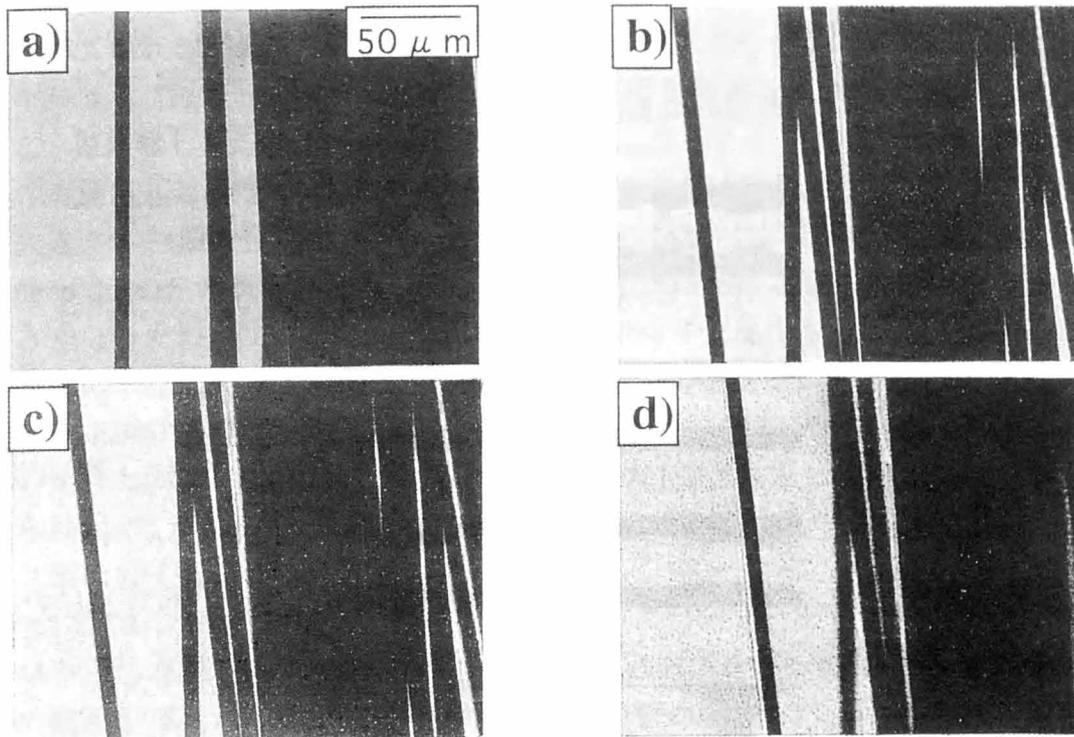


Fig.7 Optical micrographs of CF/DGEBA/DDS/PSIH during cure. Resin composition, DGEBA/DDS/PSIH=100 : 33 : 35, cured at 130°C for (a)27min, (b)35min, (c)45min, (d)85min.

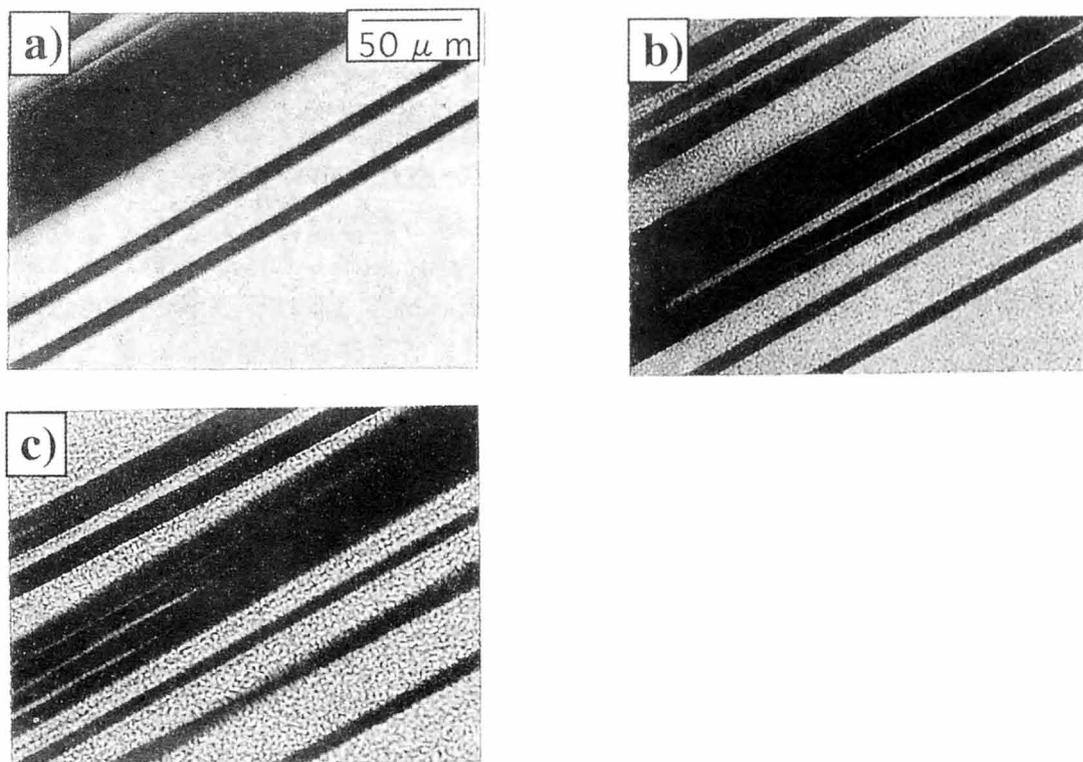


Fig.8 Optical micrographs of CF/DGEBA/DDS/PSIH during cure. Resin composition, DGEBA/DDS/PSIH=100 : 33 : 35, cured at 200°C for (a)0min, (b)6min, (c) 17min.

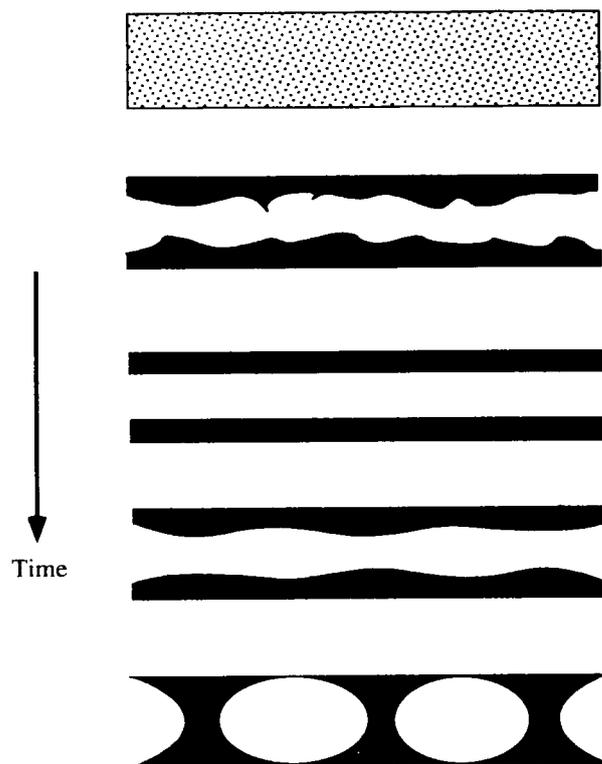


Fig.9 Schematic representation of phase separation in capillary[7].

このような硬化温度、CFの拘束条件の相違によってCF周辺での形態に違いが見られるのは、相分離の際にCF表面でぬれ現象が競合することによって、Fig.9に模式的に示した様な形態変化が起こり、異なった段階で構造固定されるためと考えられる[7]。硬化温度が低い場合、樹脂の粘度が高く、比較的厚いぬれ層が形成されるが、硬化温度が高い場合、CFによる拘束が弱いところではぬれ層の影響はほとんどなくなり、拘束の強いところでぬれ層の影響が現れるものと考えられる。

### 3.3 硬化条件およびCF含有率の影響

樹脂バルクおよびCFRPについて動的粘弾性測定により得られた貯蔵弾性率 $E'$ および損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性をFig.10に示す。煩雑さをさけるためポリイミドを含まないDGEBA/DDSの $E'$ および $\tan \delta$ については、初期硬化温度130℃、CF0および60wt%の結果だけをFig.10aに記したが、他の条件でもほぼ同様の結果が得られた。

Fig.10におけるDGEBA/DDSの結果では、CFの添加によって、 $E'$ は増大し、 $\tan \delta$ については、エポキシのガラス転移に基づく緩和のピーク温度は2から7℃上昇し、ピーク値は低下した。これらに類似した結果は、FRPなどの複合材料について知られており[15,16]、マトリックス樹脂が充填材によって拘束されるためと考えられている。

DGEBA/DDS/ポリイミドバルク樹脂硬化物についての結果では、DGEBA/DDSにくらべて $\tan \delta$ のピークが高温側にずれ、260℃付近にショルダーが認められた。これはエポキシ相の緩和ピークに、ポリイミドのガラス転移に基づくピークが重なったもの

と考えられる。260℃付近のショルダーの高さは、初期硬化温度が130℃の場合にくらべて、200℃硬化の場合の方が大きかった。このショルダーの高さは、相分離したポリイミドリッチ相中のポリイミド含有濃度と関係しており、初期硬化温度が高いほど、相分離した二相（エポキシリッチ相およびポリイミドリッチ相）間のポリイミド含有濃度差は大きいと考えられる。相分離の速さは硬化反応にくらべて温度依存性が大きく、初期硬化温度が高い場合、相分離は硬化にくらべて速く進行し、いわゆる deep quench の状態になり、相分離した二相中におけるポリイミド含有濃度の差が大きくなった段階で構造固定される。逆に初期硬化温度が低い場合は、相分離した二相中のポリイミド含有濃度差が小さい段階で構造固定されるものと考えられる。

DGEBA/DDS/ポリイミドをマトリックスとする CFRP の結果では、DGEBA/DDS の場合と同様、CF の添加によって  $E'$  は増大し、 $\tan \delta$  ピーク値は低下する傾向がみられた。しかし DGEBA/DDS の場合とは異なり、CF 含有率が高くなると  $\tan \delta$  のピーク幅は広くなる傾向が認められた。

DGEBA/DDS/PSIL 硬化物の  $\tan \delta$  の値について、ピーク値を 1 に規格化してプロットしなおしたものが Fig.11 である。DGEBA/DDS/PSIH 硬化物についても同様の結果が得られている。初期硬化温度 200℃ の場合 (Fig.11b)、CF 含有率が増加するほど、260℃ 付近のショルダーが大きくなった。初期硬化温度 130℃ の場合 (Fig.11a) についても同様の傾向が見られたが、200℃ 硬化の場合ほど顕著ではなかった。

繊維・樹脂間の接着性が良好な場合、 $\tan \delta$  の温度依存性の測定において、ガラス転移の高温側に副転移が現れる場合がある[15,17]。これは繊維周辺の拘束された樹脂層や、繊維間の摩擦によって生ずる緩和と考えられている。今回の系でもこのような副転移の関与が考えられる。

さらに、CF 含有率が高い場合、CFRP 中に占める CF 表面積の割合は大きく、繊維同士も近接しており、形態の乱れが生じやすくなるなど、CF 表面の影響が顕著に現れるものと考えられる。また、CFRP 中では CF のぬれが同時に起きるため、相分離のしかたがバルク樹脂の場合とは異なるものと考えられる。SEM 観察や動的粘弾性の結果から考えて、CFRP 中ではバルク樹脂よりも、より相分離が進行した段階で構造固定され、CF 周辺ではよりエポキシ濃度が高く、マトリックス部分ではよりポリイミド濃度が高くなっているものと考えられる。マトリックス部分で、よりポリイミド濃度が高くなったことで、逆海島構造におけるエポキシリッチ粒子の硬化は若干遅くなり、 $\tan \delta$  のピーク幅が広がったものと考えられる。

硬化温度が高い場合、相分離はより進行してから構造固定されるが、CF 含有率が低い場合には (CF20wt%, 初期硬化温度 200℃)、系の粘度は低く、相分離した二相の濃度差が大きいため、CF 表面との親和性が高く相対的に粘度の低いエポキシリッチ相が CF の周囲を取り囲みやすい状況にあるものと予想され、バルク試料にくらべて形態は大きく異なるものと考えられる (Fig.2c, 3c)。一方、CF 含有率が高い場合には CF 表面のぬれの影響が顕著に現れ (Fig.6, 8)、CF 周辺ではよりエポキシ濃

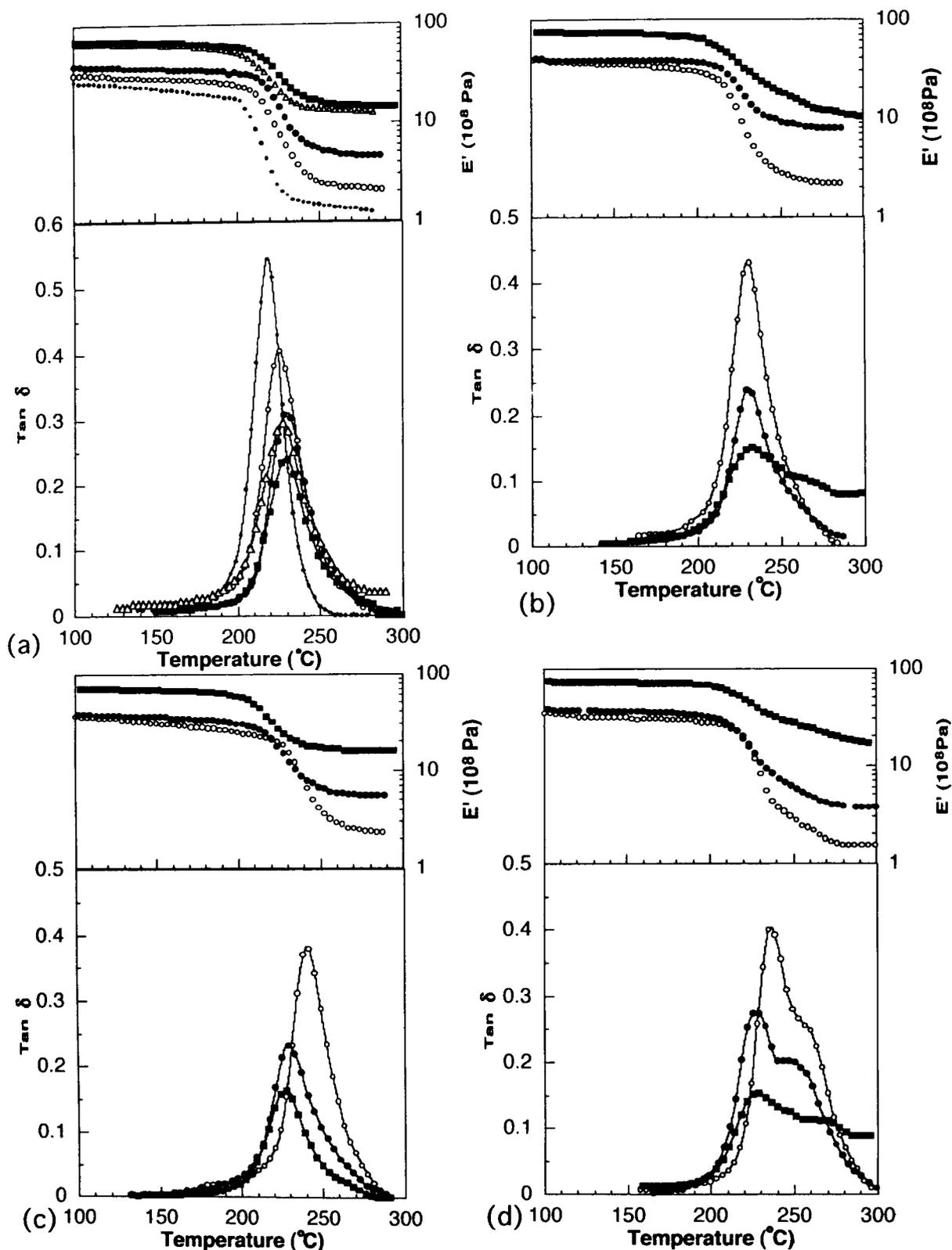


Fig.10 Temperature dependence of storage modulus  $E'$  and  $\tan \delta$ . Matrix composition and cure conditions were as follows, (a) DGEBA/DDS=100:33 and DGEBA/DDS/PSIL=100:33:35, 130°C 12h + 200°C 3h. (b) DGEBA/DDS/PSIL=100:33:35, 200°C 6h, (c) DGEBA/DDS/PSIH = 100:33:35, 130°C 12h + 200°C 3h, (d) DGEBA/DDS/PSIH = 100:33:35, 200°C 6h. ·; DGEBA/DDS,  $\Delta$ ; CF60wt%/DGEBA/DDS,  $\circ$ ; DGEBA/DDS/PSIL or PSIH,  $\bullet$ ; CF20wt%, DGEBA/DDS/PSIL or PSIH,  $\blacksquare$ ; CF60wt%, DGEBA/DDS/PSIL or PSIH.

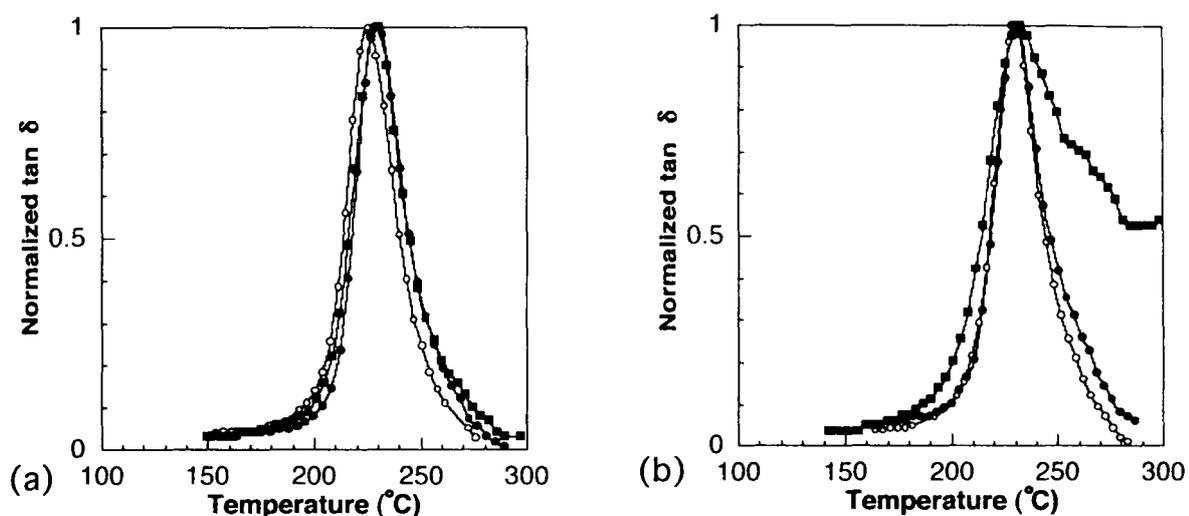


Fig.11 Temperature dependence of  $\tan \delta$  normalised at peak value. Matrix composition; DGEBA/DDS/PSIL=100: 33: 35, cure conditions ; (a)130°C 12h + 200°C 3h, (b) 200°C 6h. ○; DGEBA/DDS/PSIL, ●; CF20wt%, DGEBA/DDS/PSIL, ■; CF60wt%, DGEBA/DDS/PSIL.

度が高く、マトリックス部分ではよりポリイミド濃度が高くなり、ポリイミド濃度の差がより顕著になるものと考えられる。

硬化温度が低い場合、相対粘度が低くぬれやすいエポキシリッチ相がCF周辺に集まり、硬化が進行するものと考えられる。硬化温度が高い場合に比べて、エポキシリッチ相中のポリイミド濃度は高く、粘度も高いため、CF周辺のぬれ層は厚くなるものと考えられる (Fig.5, 7)。CF含有率の増加によって  $\tan \delta$  のピーク幅はやや広がったが、変化は小さかった(Fig.10a, c, 11a)。このことから、硬化温度が低い場合、CF含有率が高くなってもCF周辺とマトリックス部分とのポリイミド濃度の差は大きくないものと考えられる。

以上をまとめると、DGEBA/DDS/ポリイミドをマトリックスとするCFRPでは、CF含有率が増加すると、CFの周辺はよりエポキシリッチに、マトリックス部分はよりポリイミドリッチになっており、初期硬化温度が高い場合この傾向がより顕著であった。

### 3.4 混合したポリイミドの影響

用いたポリイミドの分子量の違いによって、Fig.1-3のような形態の差が生じることがわかった。DGEBA/ポリイミド二成分の相図における相溶領域の広さは、第1章において示したようにDGEBA/PSIL > DGEBA/PSIHであり、ポリイミドの分子量のちがいで相溶性に差が見られた[9]。混合したDGEBAとポリイミドの相溶性の違い、あるいは相分離速度の相違によって、構造固定されるタイミングが異なり、Fig.1-3の様な相構造の差がみられるものと考えられる[9]。

また、DGEBA/PSIL/DDS系 (Fig.10a, b) ではCFの添加によって  $\tan \delta$  ピーク温度はほとんど変化しなかったが、DGEBA/DDS/PSIH系 (Fig.4c,4d) ではCFの添加によって  $\tan \delta$  ピーク温度が若干低下した。このような差が生じる原因としては、系の粘度の違い、あるいは相分離の程度の違いなどによって、硬化反応の進行 (あるいは網目鎖密度) に差が生じたものと考えられる。

#### 4. まとめ

エポキシ/ポリイミド混合系をCFRPのマトリックスとして用い、相構造およびその形成過程におよぼす硬化温度、CF含有率、ポリイミドの分子量の影響について検討した。その結果、以下のような知見を得た。

1) CFは、検討した限りでは、いずれの条件下でもエポキシリッチ相に接して存在した。

2) 初期硬化温度およびCF含有率によってマトリックスの相構造は異なり、初期硬化温度が高く、CF含有率が20wt%程度の場合、CFRP中の高次構造は樹脂バルクの構造と大きく異ならなかったが、初期硬化温度が低い場合、あるいはCF含有率が60wt%程度の場合、エポキシリッチ相がCFの周辺に偏在した。

3) CFRPマトリックスの硬化時には、硬化反応、相分離現象およびCF表面でのぬれ現象が競合し、系の粘度やCFによる拘束力によって相構造が異なるものと考えられる。

4) CF含有率が増加した場合、CFの周辺はよりエポキシリッチに、マトリックス部分はよりポリイミドリッチになっており、初期硬化温度が高い場合この傾向がより顕著であった。

5) 用いたポリイミドの分子量の違いによって、エポキシとの相溶性が異なり、形態に差が生じた。

#### 5. 参考文献

- [1] A.C.Meeks, *Polymer*, 15, 675 (1974).
- [2] A.F.Yee and R.A.Pearson, *J.Mater.Sci.*, 21, 2462 (1986).
- [3] K.Yamanaka and T.Inoue, *Polymer*, 30, 662 (1989).
- [4] C.B.Bucknall and A.H.Gilbert, *Polymer*, 30, 213 (1989).
- [5] 村上惇、D.Saunders, 大石健一、吉識忠継、斉藤誠、渡辺修、竹澤誠、  
日本接着学会誌、27, 364 (1991).
- [6] 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,  
135 (1992).
- [7] 田中肇, 高分子, 41, 790 (1992). H.Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 53 (1993).
- [8] 加納義久、秋山三郎、佐野博成、梅本久雄、由井浩、福島優一、

- 日本接着学会誌, 34, 16 (1998).
- [9] M.Kimoto, *J. Adhesion Soc. JPN.*, 32, 6 (1996).
- [10] M.Kimoto and K.Mizutani, *J.Mater.Sci*, 32, 2479 (1997).
- [11] 木本正樹、水谷潔、日本接着学会誌、31, 415 (1995).
- [12] 田中肇、高分子学会年次大会要旨集, 46, 70 (1997). H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 787 (1996).
- [13] 浅井肇、杉浦直樹、繊維学会誌, 51, 461 (1995).
- [14] K.Nakamae, T.Nishino, X.Airu, and S.Asaoka, *International J. Adhesion and Adhesives*, 15, 15 (1995).
- [14] M.Kimoto, *J.Mater.Sci.* 25, 3327 (1990).
- [15] 田中勝敏、林和子、高橋高子、高分子論文集, 41, 605 (1984) .
- [16] 児玉峯一、狩野勇、小林淳二、高分子論文集, 42, 383 (1985) .



## 第8章

### エポキシ/ポリイミド・アロイをマトリックスとする 炭素繊維クロス複合材料における相構造と力学的特性

#### 1. 緒言

既存の二成分以上の高分子の複合化、あるいは他の材料との複合化によって、高性能化や新たな機能を有する材料を創出しようとする、ポリマーアロイや複合材料の考え方が指向されている。しかし、単に経済効率だけを目的として単純な混合や複合化を行っても、目的とする物性、機能を有する材料が得られる場合はほとんどない。二成分以上の材料を複合化する場合、混合する形態や材料間の界面の状態をうまく制御する必要がある。

エポキシ樹脂は良好な接着性、耐熱性、耐薬品性、電気的特性を有し、接着剤、塗料、構造部材をはじめ、電子分野など多方面で用いられている。しかし、車両や航空機などの分野での需要を伸ばすためには、脆弱さの改善が望まれている。エポキシ樹脂の靱性を向上させる手法として、液状ゴムの混入が比較的古くから検討されてきた[1, 2]。しかし、靱性の向上は成されるが、弾性率、耐熱性の低下し、網目鎖密度の高い樹脂に対して有効ではないことから、エンジニアリングプラスチックや末端反応性耐熱性樹脂オリゴマーをブレンドする手法が検討されはじめた[3-6]。

一方、ブレンド樹脂を複合材料のマトリックスとして用いる場合、強化材・樹脂間のぬれ性、接着性、強化材周辺の拘束、表面処理、など複合材料特有の問題から、樹脂バルクの場合とは異なった高次構造や物性を示すことが予想されるが、報告例は比較的少ない[7,8]。

第1編、第1章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相溶性と相構造について検討し、硬化物の相構造は硬化前の相溶性および樹脂の反応性によって決まることがわかった [9]。第2章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイにおける相構造と破壊靱性について検討し、構成するエポキシあるいはポリイミドの破壊靱性が大きいほど混合系の破壊靱性は大きいこと、ポリイミド相とエポキシドメイン間の界面接着性が良好なほど破壊靱性が大きいこと、エポキシ/ポリイミドの相溶性および系の硬化反応性の相違によって、相分離と構造固定のタイミングが異なり、相構造および破壊靱性が異なること、エポキシ/ポリイミドの相溶性および相構造は、ある適切な範囲にある場合に靱性の向上が認められること、などの知見を得た [10]。

また、第2編では、繊維強化複合材料 (FRP) のマクロな構造、および繊維・樹脂界面構造と物性の関係について検討した。第5章では、ホログラフィー干渉法を用いてFRPにおける欠陥の検出限界について検討し、サブミクロンオーダーの変形を

評価できることがわかった。また、いくつかのFRP積層板についてポアソン比を測定し、繊維の種類、配向方向、積層構成に依存することがわかった。第6章では、表面処理の異なるガラス繊維（GF）を用いた複合材料（GFRP）について、動的粘弾性測定および種々の温度、歪み速度下での曲げ応力、曲げ歪み率の測定を行い、破壊形態、温度・速度重ね合わせあるいは界面接着性に及ぼすGF表面処理の影響について検討した。その結果、GFRPの破壊様式の温度、速度依存性、および温度・速度重ね合わせの際の移動係数の温度依存性は、GF表面処理の違いによって異なること、動的粘弾性測定の結果から、GF表面処理の違いによってGFマトリックス間の接着性に差が認められること、FRPにおける応力、歪みの温度・速度依存性はマトリックス樹脂だけでは決まらず、繊維表面処理の違いに基づく界面接着性についても考慮する必要があること、などの知見を得た。また、第7章ではエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを炭素繊維複合材料（CFRP）のマトリックスとして用い、マトリックスにおける相構造およびその形成過程に及ぼす硬化温度、炭素繊維（CF）含有率、ポリイミドの分子量の影響について検討した。その結果、CFRPマトリックスの硬化時には、硬化反応、相分離現象およびCF表面でのぬれ現象が競合し、系の粘度やCFによる拘束力によって相構造が異なるものと考えられ、初期硬化温度およびCF含有率の相違によってマトリックスの相構造は異なる。すなわち、初期硬化温度が高く、CF含有率が低い場合、CFRP中の高次構造は樹脂バルクの構造と大きく異ならなかったが、初期硬化温度が低い場合、あるいはCF含有率が高い場合、エポキシリッチ相がCFの周辺に偏在すること、CF含有率が増加した場合、CFの周辺はよりエポキシリッチに、マトリックス部分はよりポリイミドリッチになり、初期硬化温度が高いほどこの傾向がより顕著であること、などがわかった。

これらの結果をふまえて、本章では、マトリックスとしてエポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを、強化材としてはより実用性の高い炭素繊維クロスを用いたCFRPを作製し、マトリックスの相構造およびCFRPの力学的特性について検討した。また、硬化剤、硬化温度、CF表面処理、ポリイミドの化学構造、分子量が異なることによって、相構造および力学的特性にどのような影響を及ぼすかについて、バルク樹脂と比較し、検討した[11]。

## 2. 実験

### 2.1 試料

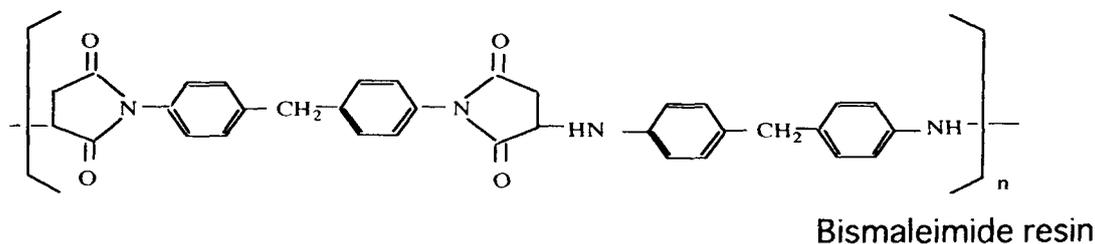
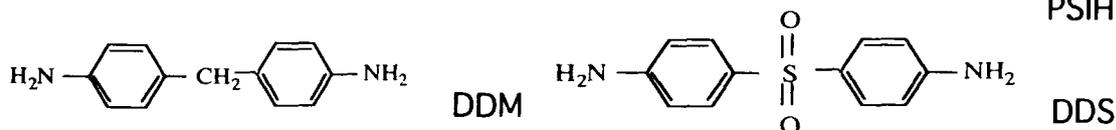
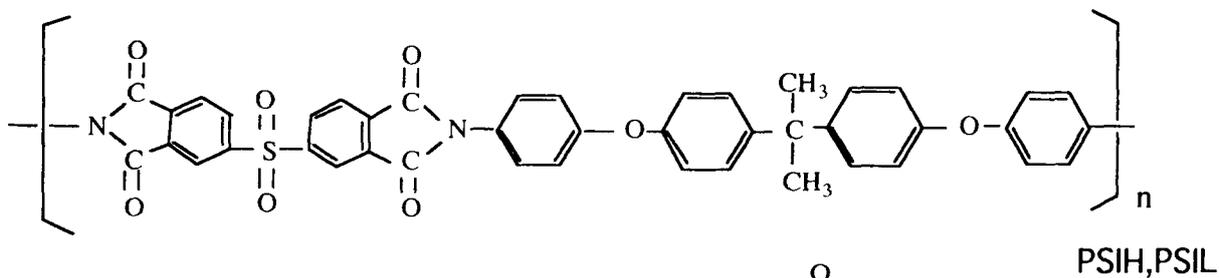
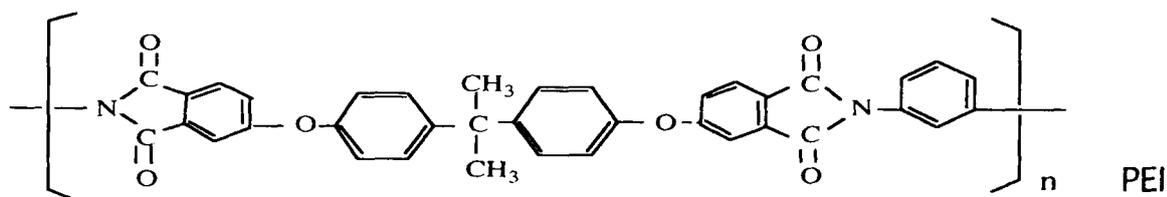
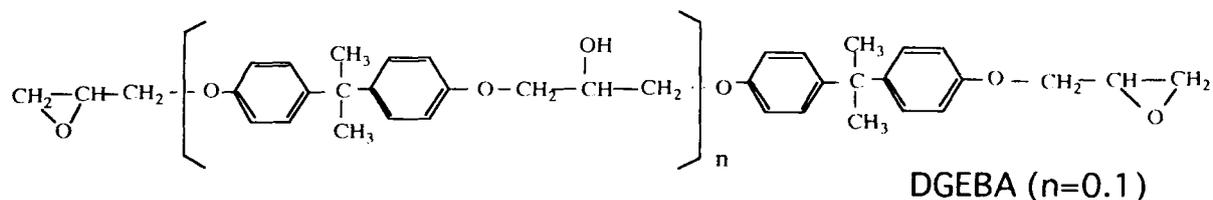
エポキシ樹脂オリゴマーとしてビスフェノールAタイプのもの（DGEBA; エピコート828,  $M_w=380$ , 油化シェルエポキシ製）を用いた。硬化剤としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（DDM; 東京化成工業製）または4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン（DDS; 東京化成工業製）を各々化学当量用いた。ポリイミドとしてはポリエーテルイミド（PEI; ULTEM1000、日本ジーイープラスチック製,  $M_n \sim 12000$ ,  $M_w \sim 30000$ ）あるいはポリスルホンエーテルイミド（PSIL,  $M_n=16,700$ ,  $M_w=36000$

(S-63L)および分子量の異なる、PSIH, Mn=28,700, Mw=63000(S-63H), の2種類、いずれも新日本理化製)を用い、添加量は約20wt%とした。用いた化合物の化学構造式を以下に記す。

樹脂バルク試料の調製方法としては、エポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤混合系の場合、エポキシ樹脂オリゴマーを加熱しながら硬化剤を徐々に添加して溶解させ、混合、注型後、減圧脱泡後、所定の条件で硬化させた。ポリイミド混合エポキシ樹脂系の場合、ポリイミドをジクロロメタンに溶解させた後(約20wt%)、エポキシ樹脂オリゴマー/硬化剤の溶融混合物と混合し、注型した後、溶媒を減圧回収、減圧脱泡し、所定の条件で硬化させた。

CFクロス(トレカ#6343;東レ製)は、エポキシ樹脂用の市販品をそのまま、またはビスマレイミド樹脂により表面処理したものを用了。ビスマレイミド樹脂によるCFクロスの表面処理は、次のような方法で行った。CFクロスをアセトン中に24時間浸漬して、表面のサイジング材などを落とし、100℃にて1時間乾燥させた後、ビスマレイミド樹脂(ケルイミド601、日本ポリイミド製)のN-メチル-2-ピロリドン溶液(約1wt%)に浸し、風乾後、180℃にて1時間熱処理を行った。

CFRPの成形方法は以下のとおりである。DGEBA/硬化剤系CFRPについては、上記



の方法で調製したマトリックス樹脂を、粘度を下げるためホットプレートで加熱(60-80℃)しながらCFクロスに含浸させ、冷却後、プレス成形により初期硬化させた後、恒温硬化炉中で後硬化を行なった。ポリイミド混合エポキシ樹脂系CFRPについては、樹脂混合物のジクロロメタン溶液にCFクロスを浸漬し、風乾、減圧乾燥させた後、積層したものを、DGEBA-硬化剤系CFRPと同様、プレス成形および後硬化した。CF含有率は約60wt%であった。

樹脂バルク試料およびCFRPの硬化条件は、硬化剤としてDDMを用いた場合、130℃2h+150℃3hとした。硬化剤としてDDSを用いた場合は、200℃6h、あるいは130℃12h+200℃3h、のいずれかとした。

## 2.2 測定方法

樹脂バルク試料についての破壊靱性試験は、得られた板状の試料から短冊状の試験片を切り出し、切り欠きを入れた後、三点曲げ (SENB) の付加荷重様式により、インストロン材料試験機を用いて、23℃にて行った。破壊靱性値としては応力拡大係数 $K_{Ic}$ および限界エネルギー開放率 $G_{Ic}$ を次式より計算で求めた。

$$K_{Ic} = P \cdot S \cdot f(a/W) / (BW^{3/2}) \quad (1)$$

$$G_{Ic} = K_{Ic}^2 (1 - \nu^2) / E \quad (2)$$

ここで、P; 荷重、S; スパン、B; 板厚、W; 試験片の幅、a; き裂長さ、 $f(a/W)$ ; 形状係数、 $\nu$ ; ポアソン比 (ここでは0.4とした)、E; 曲げ弾性率、である。詳細については第2章に記したとおりである。

CFRPについては、インストロン材料試験機を用いて、双片持ちはり (DCB) 法 [12] により開口形層間破壊靱性値 $G_{Ic}$ を求めた。すなわち、200×25×3mmの試験片を用いて、いくつかのき裂長さaに対して荷重-開口変位曲線を測定し、それぞれのaに対して、コンプライアンス $C (= \delta / P; \delta$ は開口変位、Pは負荷荷重) およびき裂進展時の限界荷重 $P_c$ を求めて、Cとa、 $P_c$ とaの関係を両対数プロットした。a=1mmに外挿した時のCを $C_1$ 、 $P_c$ を $P_{c1}$ とすると、

$$C_1 = 2 / (3E \cdot I) \quad (3)$$

$$P_{c1} = (W \cdot E \cdot I \cdot G_{Ic})^{1/2} \quad (4)$$

ここで、Eははりの曲げ弾性率、Iははりの曲げモーメント、Wは試験片の幅である。したがって、次式により $G_{Ic}$ を計算した [12]。

$$G_{Ic} = 3C_1 \cdot P_{c1}^2 / 2W \quad (5)$$

樹脂バルク試料およびCFRPの曲げ試験は、70 x 10 x 3mmの試料を用いて、インストロン材料試験機により、クロスヘッド速度5mm/min、スパン50mm、温度23℃

の条件で行った。樹脂バルクおよびCFRPの曲げ試験では、いずれも脆性破壊し、曲げ強度および曲げ歪み率は、最大曲げ強度を示した点における荷重、歪みを用いて、次式により求めた。

$$\sigma = 3LW / 2bd^2 \quad (6)$$

$$\epsilon = 6dY \times 100 / L^2 \quad (7)$$

ここで、W; 最大曲げ強度を示した点における荷重、Y; 最大曲げ強度を示した点における歪み、b; 試料の幅、d; 試料の厚さ、L; スパン、である。

試料の形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。樹脂バルク試料については、あらかじめノッチを入れた試料を77Kに冷却した後、すばやく室温下でカッターナイフにより破断し、破断面をSEM観察した。CFRPについては、DCB試験後の層間破断面を観察した。

動的粘弾性はセイコーインスツルメンツ製SDM-5600粘弾性スペクトロメータを用いて、周波数10Hz、昇温速度2℃/min、曲げモードにて測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 樹脂バルク試料および炭素繊維クロス複合材料における相構造

ブレンド樹脂硬化物バルク試料の破断面をSEM観察した結果をFig.1に示す。破断面をジクロロメタンでエッチングすると、ポリイミドリッチ相は溶出する。エッチングした後SEM観察することにより、写真で白く見える部分はポリイミドリッチ相、黒く見える部分はエポキシリッチ相であることがわかった。すなわちFig.1a,b,c,fではポリイミドリッチ連続相中にエポキシリッチ相ドメインが見られる逆海鳥構造であり、Fig.1dではポリイミドリッチ連続相以外に、エポキシリッチ連続相中にポリイミドリッチ粒子が分散した部分が認められた。Fig.1eではエポキシリッチ相の大きさが不均一であり、共連続相構造に近い構造と考えられる。

ほぼ均一なエポキシリッチ相ドメインの生成機構については第1章に記したように、(1) ガラス転移温度の大きく異なる二相に相分離した場合における粘弾性効果と界面張力によるドメイン形状の変化によって説明しようとする説 [13] が有力であるが、エポキシリッチ相ドメインの大きさは、相分離と硬化反応速度の兼ね合いによって決まるものと考えられ、(2) スピノーダル分解による相分離、エポキシリッチ相の架橋反応と界面張力による球状の形態への変化、および構造固定によって説明しようとする説 [3] の関与も考えられる。Fig.1a-fにおける形態の違いは、硬化剤、ポリイミドの種類、および初期硬化温度の違いによって、相分離の度合い、相溶性および硬化速度が異なったことにより生じたものと考えられる。すなわち、Fig.1aのようにエポキシリッチ相ドメインが小さい系では、相分離が十分進行する前に硬化反応により構造が固定されたものと考えられ、またFig.1dにみられる連続相

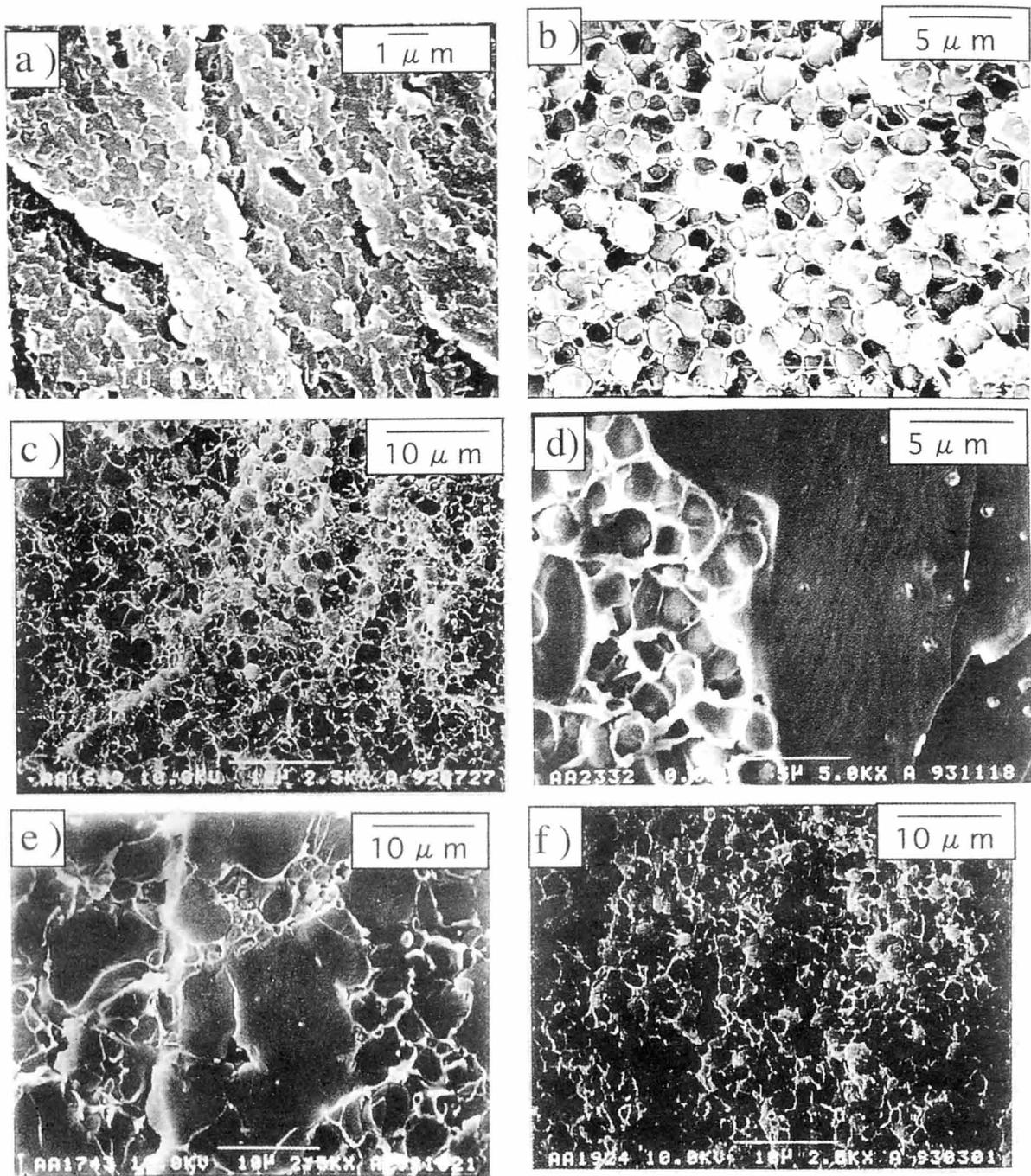


Fig.1 SEM photographs of cured resin fracture surface. Resin composition and cure conditins were as follows, (a) DGEBA / DDM / PEI = 100 : 26 : 35, 130°C for 2h + 150°C for 3h, (b) DGEBA / DDS / PEI = 100 : 33 : 35, 130 °C for 12h + 200°C for 3h (c) DGEBA/DDS/PSIL = 100 : 33 : 35, cured at 130°C for 12h and after cured at 200°C for 3h, (d) DGEBA / DDS / PEI = 100 : 33 : 35, 200°C for 6h, (e) DGEBA/DDS/PSIL = 100 : 33 : 35, cured at 200°C for 6h, (f) DGEBA/DDS/PSIH = 100 : 33 : 35, cured at 200°C for 6h.

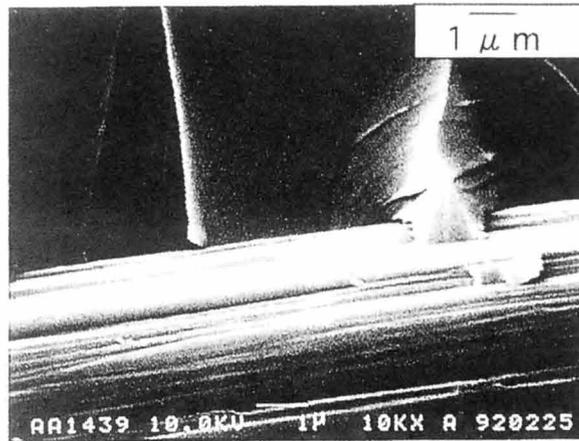


Fig.2 SEM photograph of CFRP fracture surface after DCB test. Matrix composition, DGEBA/DDM=100 : 26, cured at 130°C2h +150°C3h.

の混在は、硬化反応にくらべて相分離が速く生じ、一度相分離が生じた後、さらに三段階目の相分離が生じたものと考えられる。Fig.1eのような共連続相構造はポリイミドの相溶性が高く、エポキシ相に溶け込んでいるポリイミドの濃度が高いものと考えられる。

エポキシあるいはポリイミド混合エポキシをマトリックスとするCFRPについて、破断面のSEM観察した結果をFig.2, 3に示す。ポリイミドを添加しないエポキシ樹脂のみの硬化物では、樹脂バルク試料およびCFRPマトリックスともに、相分離構造のような顕著な構造形態は認められなかった。DGEBA/DDM/PEIをマトリックスとするCFRP (Fig.3a) では、バルク試料 (Fig.1a) とくらべて大きな形態の相違は認められなかった。したがって、この系ではPEIリッチ連続相がCFと接していると考えられる。

一方、ポリイミド混合DDS硬化CFRP (Fig.3b, c, d, e, f) では、エポキシリッチ相がCFの周囲を円筒状に取り囲み、これらの間をポリイミドリッチ相連続相とエポキシリッチドメインとが埋めている形態が見られた。PEI混合DDS硬化CFRPについて、破断面をジクロロメタンによりエッチングした後、SEM観察を行った結果 (Fig.3b', 3d')、CFの周りにエポキシリッチ相が残っている部分が明瞭であった。また、エポキシリッチドメインの大きさや形もバルク試料 (Fig.1b, c, d, e, f) とはかなり異なっている。これらの結果は、第7章においてCF短繊維を用い、CF含有率が60wt%の場合の結果とほぼ同じであった。

前章で述べたように、複合材料のマトリックスとして熱硬化性樹脂ブレンドを用いる場合、硬化反応、相分離現象とともに、強化材により拘束された場での「樹脂による表面ぬれ現象」が競合すると考えられる[7]。ブレンド系樹脂では、複合材料中において樹脂バルクとは異なった形態がみられるとの報告があるが [5,6]、これは「樹脂による表面ぬれ現象」が関与しているものと考えられる。ポリイミド混合エポキシ-CFRP系では、硬化条件および硬化剤を変えることで、硬化反応、マトリックス樹脂-CF間におけるぬれ、相分離のそれぞれの速度が異なり、構造固定のタイミングが異なるものと考えられる。さらに相分離の度合い (相分離した二相におけるポリイミド濃

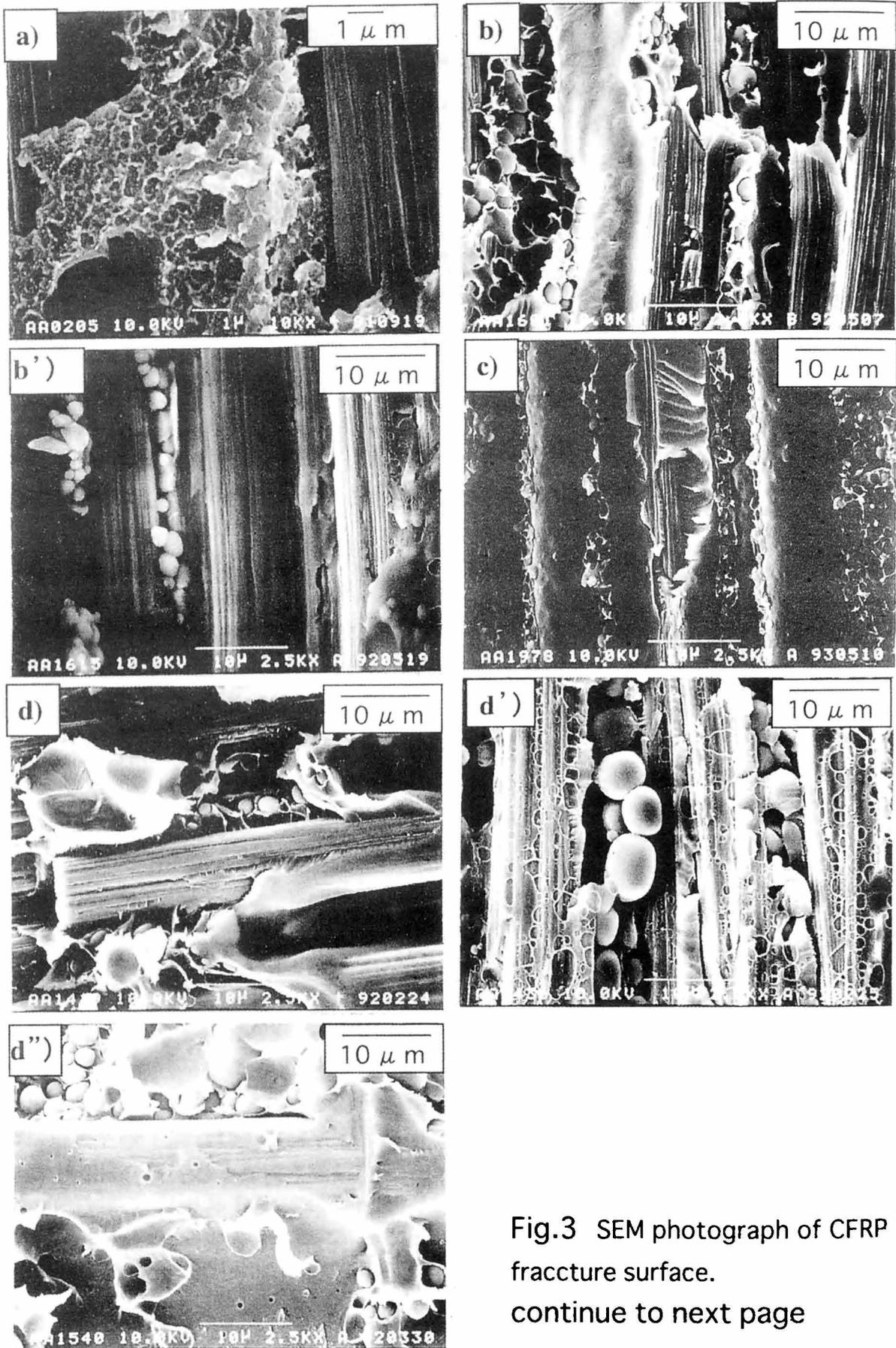


Fig.3 SEM photograph of CFRP fracture surface.  
continue to next page

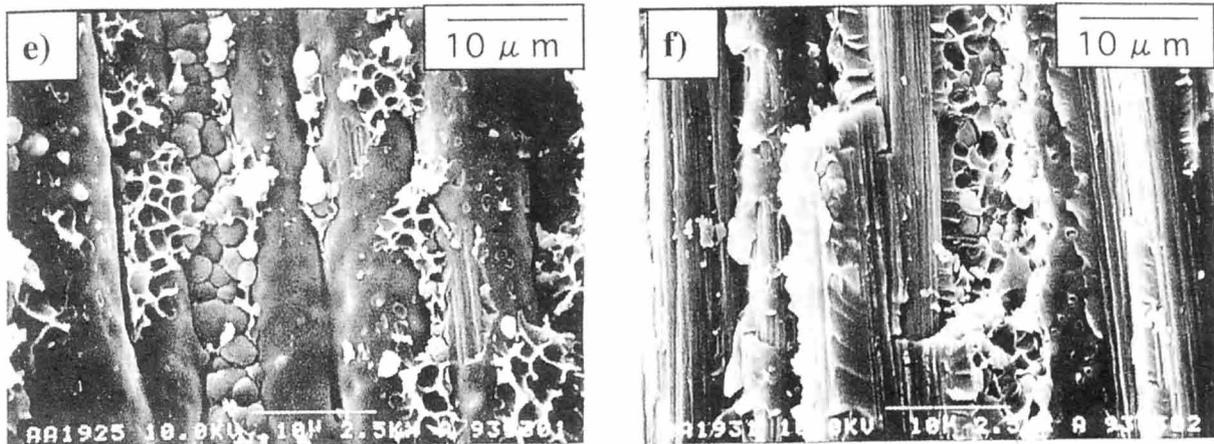


Fig.3 SEM photograph of CFRP fracture surface. Matrix composition and cure conditions, (a) DGEBA/DDM/PEI=100:26:35, 130°C2h+150°C3h, (b) DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 130°C12h+200°C3h, (b') DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 130°C12h+200°C3h, fracture surface etched with dichloromethane, (c) DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, 130°C12h+200°C3h, (d) DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 200°C6h+200°C3h, (d') DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 200°C6h, fracture surface etched with dichloromethane, (d'') DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 200°C6h CF treated with bismaleimide resin , (e) DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, 200°C6h, (f) DGEBA/DDS/PSIH =100 : 33 : 35, 200°C6h.

度の差)が異なるため、樹脂の表面自由エネルギーなどに差が生じ、偏析のしかたが異なると考えられる。すなわち、ポリイミド混合DDS硬化系では、硬化反応性が低く、相分離が硬化反応にくらべて速いため、相分離した二相の濃度差が大きく、粘度も低いと考えられ、相分離したエポキシリッチ相が、親和性の高いCF周囲を取り囲んだものと考えられる。またCF周辺がエポキシリッチになった分、マトリックス部分はバルク樹脂にくらべてポリイミドリッチとなり、マトリックス部分でのエポキシリッチドメインの大きさや形が変化したものと考えられる。

一方、PEI混合DDM硬化系ではDDS硬化系にくらべて硬化反応性が高く、相分離が十分進行する前に硬化反応により構造が固定されたものと考えられる。相分離した二相間の濃度差は、DDS硬化ブレンドの場合ほどは大きくないものと考えられ、バルク樹脂の場合とほぼ同じ高次構造をとり、PEIリッチ連続相がCF表面と接しているものと考えられる。

また、同じ硬化剤、CF含有率でも硬化条件が違えば、相分離の度合い、粘度、ぬれ性が異なり、相構造に違いが見られるものと考えられる。初期硬化温度が高い場合、より相分離が進行した段階で構造が固定されるため、相分離した二相におけるポリイミド濃度差は大きく、エポキシドメインもやや大きい。一方、初期硬化温度が低い場合、相分離が十分進行しない段階で構造が固定されるため、相分離した二相におけるポリイミド濃度差は小さく、エポキシドメインもやや小さい。また、相分離したときの粘

度も高いため、CFの周囲を取り囲む厚さも厚くなるものと考えられる。

また、ブレンド系樹脂では、表面付近とバルクでは表面自由エネルギーが異なり、高次構造が異なったり、偏析が起こる場合があること [8] が報告されている。さらに、CF表面近傍はマトリックスに比べて表面活性であり、マトリックス樹脂にエポキシ樹脂、硬化剤としてアミンを用いた場合、CF近傍でアミンリッチとなって、硬化が不均一に進行するとの報告もある [14]。CFの表面状態によっても樹脂によるぬれ性が異なり、マトリックス樹脂の相構造や特性に影響を及ぼすと考えられるが、これについては後述する。

以上の結果および考察から、ポリイミド混合エポキシCFRPでは、硬化条件および硬化剤を変えることで、硬化反応、マトリックス樹脂-CF間におけるぬれ、相分離のそれぞれの速度が異なり、構造固定のタイミングが異なるものと考えられる。また硬化条件の相違によって、相分離した二相におけるポリイミド含有濃度が異なり、樹脂の表面自由エネルギーなどに差が生じ、偏析のしかたが異なるものと考えられる。

### 3. 2 動的粘弾性

樹脂バルクおよびCFRPについての動的粘弾性測定により得られた貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失弾性率 ( $E''$ ) の結果をそれぞれ Fig.4, 5 に示す。

Fig.4において、マトリックス樹脂および硬化条件が異なれば、CFRPの $E'$ も異なることがわかるが、その関係は複雑である。複合材料におけるマトリックス樹脂-ファイラー間の親和性を見積る簡便な方法として、次式が用いられている [15, 16]。

$$F = (E'g / E'r) \text{ comp} / (E'g / E'r) \text{ resin} \quad (8)$$

$E'g$ ,  $E'r$ は、それぞれガラス領域およびゴム領域における $E'$ の値であり、添字は複合材料およびマトリックス樹脂についての値である。ファイラーとマトリックス樹脂との接着性が大きいほど弾性体に近くなるため、式(8)の分子の値は小さくなり1に近い値をとる。したがって、 $F$ の値が小さいほど、接着性が大きいと考えられる。樹脂バルク試料の $E''$ のピークより求めたガラス転移温度 $T_g$ を基準として、 $E'g$ として $T_g - 60$ ℃、 $E'r$ として $T_g + 60$ ℃における $E'$ の値を用いて $F$ の値を計算し、結果をFig.6に示す。なお参考のためエポキシ-ガラス繊維系について $F$ を求めた結果、0.017~0.027であった [16]。

Fig.6より、ポリイミド混合エポキシ-CFRPではエポキシ樹脂のみのCFRPにくらべて $F$ の値が大きくなっていることがわかった。これは、エポキシとポリイミドではCFに対する接着性が異なり、接着性の低いポリイミドを混合した場合に $F$ が増大するためと考えられる。なお、この場合CFとしてエポキシ系サイジング処理した市販品を用いたが、CFの表面処理によって、 $F$ の値は変化するものと考えられる (後述)。

また、初期硬化温度が高いほど $F$ の値は小さくなっている。硬化温度によってエポキシのミクロゲル構造、ブレンド系の相分離構造が異なり、弾性率も異なると考えら

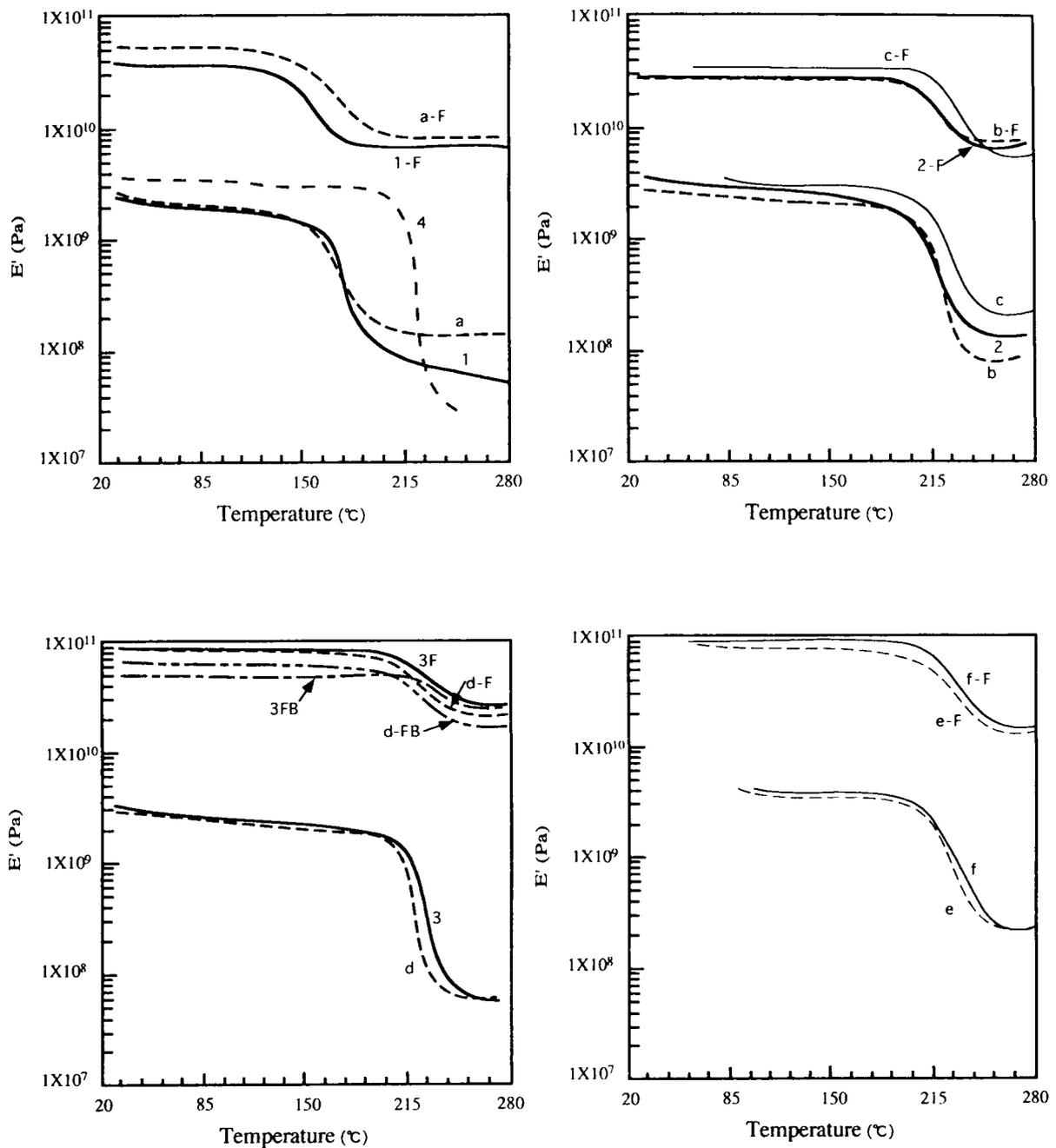


Fig.4 Temperature dependence of storage modulus  $E'$  .

· Matrix composition and cure conditions, (1) DGEBA/DDM=100 : 26, 130°C 2h +150°C3h, (2) DGEBA/DDS=100 : 33, 130°C12h+200°C3h, (3) DGEBA/DDS=100 : 33, 200°C6h, (4) PEI, (a) DGEBA/DDM/PEI=100 : 26 : 35, 130°C 2h +150°C3h, (b) DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 130°C12h+200°C3h, (c) DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, 130°C12h +200°C3h, (d) DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 200°C6h, (e) DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, 200°C6h, (f) DGEBA/DDS/PSIH =100 : 33 : 35, 200°C6h. F; CFRP, B; CF treated with bismaleimide resin.

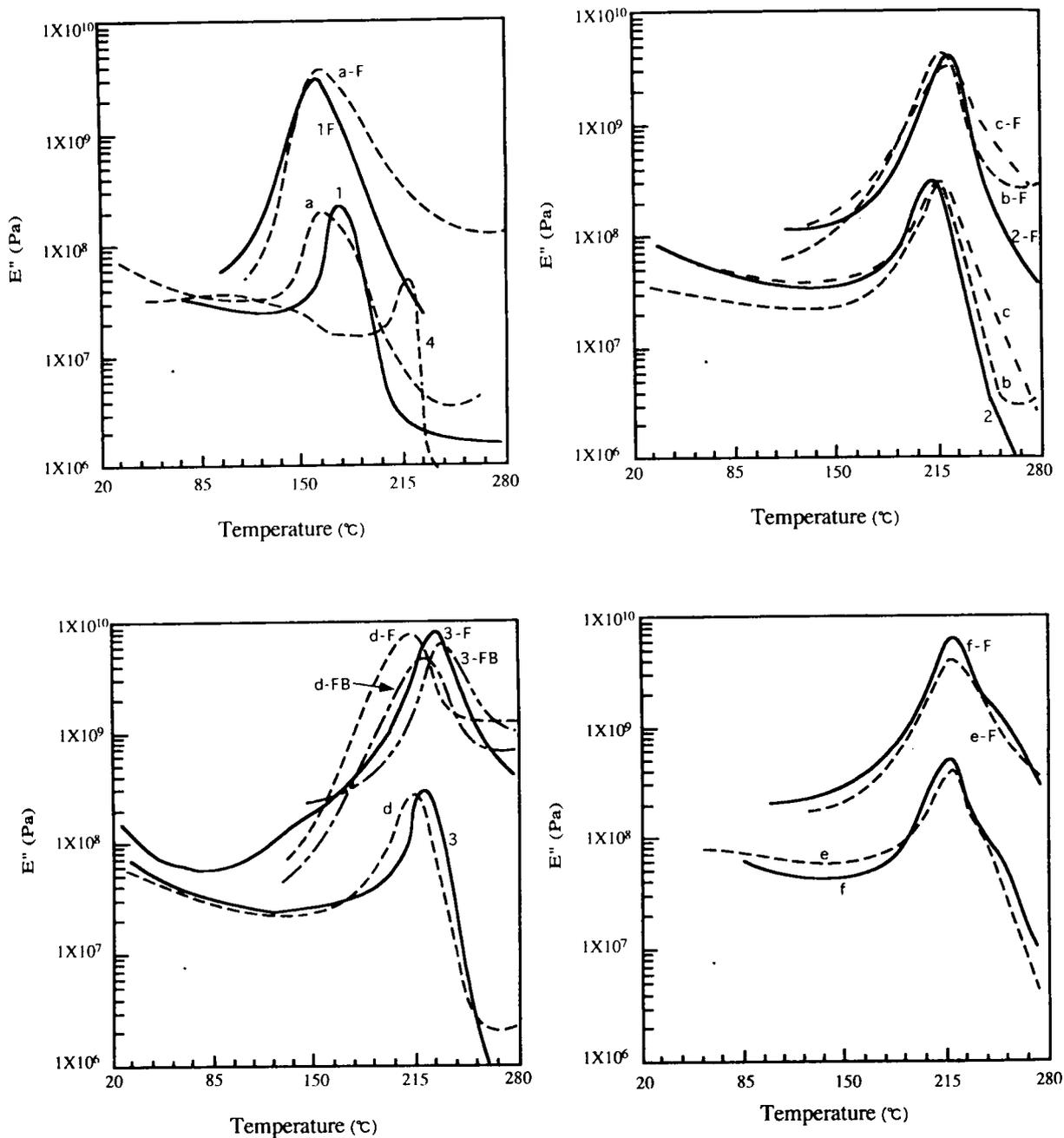


Fig.5 Temperature dependence of loss modulus  $E''$  .  
 Matrix composition and cure conditions, (1) DGEBA/DDM=100 : 26, 130°C 2h +150°C3h, (2) DGEBA/DDS=100 : 33, 130°C 12h+200°C3h, (3) DGEBA/DDS=100 : 33, 200°C6h, (4) PEI, (a) DGEBA/DDM/PEI=100 : 26 : 35, 130°C 2h +150°C3h, (b) DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 130°C 12h+200°C3h, (c) DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, 130°C 12h +200°C3h, (d) DGEBA/DDS/PEI=100 : 33 : 35, 200°C6h, (e) DGEBA/DDS/PSIL=100 : 33 : 35, 200°C6h, (f) DGEBA/DDS/PSIH=100 : 33 : 35, 200°C6h. F; CFRP, B; CF treated with bismaleimide resin.

れる。また、初期硬化温度が高いほど、相分離の進行した状態で構造が固定されており、CF周辺はよりエポキシリッチになっているため接着性が向上しているものと考えられる。

Fig.6において、PEI混合 DDS硬化系（130℃硬化）では、DDM硬化系（130℃硬化）にくらべてFの値が小さくなっていることがわかった。田中ら [17] は、ガラスビーズ充填エポキシ樹脂の動的粘弾性測定から、エポキシとガラスビーズの親和性を検討しているが、硬化剤の種類によって親和性が異なることを報告している。今回の系では、反応性の低い硬化剤の方が、より相分離が進んだ状態で硬化しており、CF周辺もよりエポキシリッチであり、CFに対する親和性が良好で接着性が向上しているものと考えられる。

Fig.5において、樹脂バルク試料のうち、ポリイミド混合硬化系とエポキシ樹脂のみの硬化系とでは、エポキシ樹脂硬化物のガラス転移に基づく緩和のピーク温度（Tg）が若干異なった。これは、エポキシのみの硬化系とポリイミド混合硬化系とでは、ポリイミドを混合することにより硬化反応率がわずかに異なるため、Tgに若干の差が生じたものと考えられる。

Fig.5において、樹脂バルク試料とCFRPのE''を比較すると、CFRPではTgの高温側ピーク形状が樹脂バルク試料とは若干異なった。これらに関しては、CF-樹脂間の強い拘束あるいは摩擦 [18] などの相互作用によって、Tgの高温側に副分散が現れる

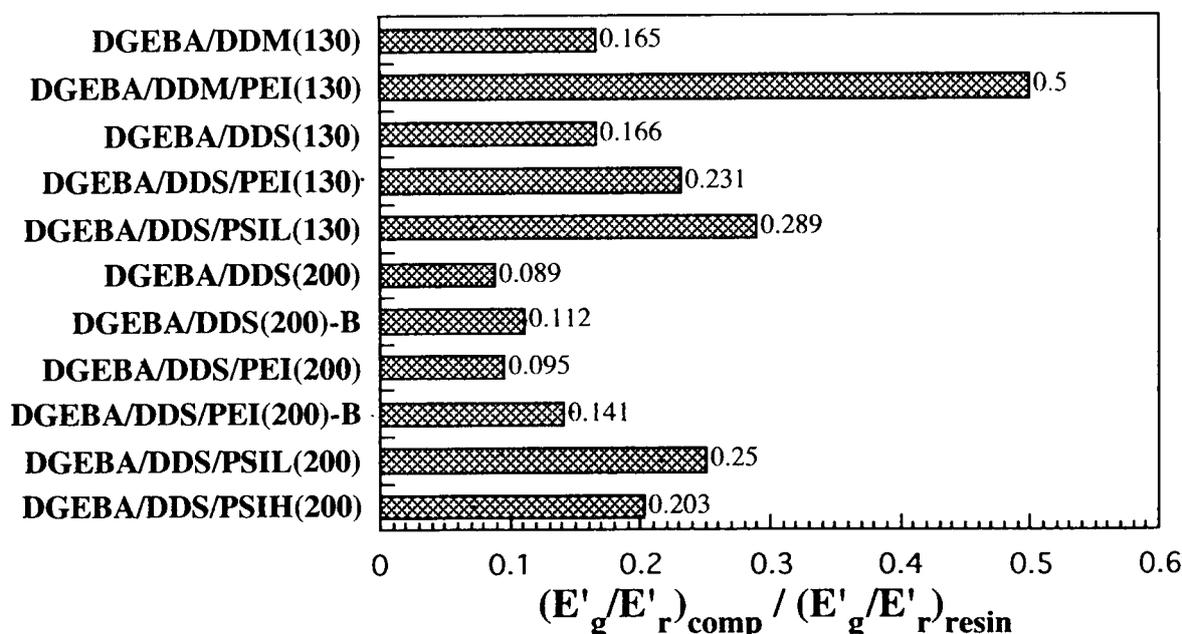


Fig.6 The measure of affinity  $F (= (E'g/E'r)_{comp} / (E'g/E'r)_{resin} )$  obtained for CFRP consisting of epoxy and epoxy-PI blend matrix. (130); cure condition, 130℃12h+200℃3h, (200); cure condition, 200℃6h, B; CF treated with bismaleimide.

ことが知られており、このような相互作用に基づくものと考えられる。さらに、ポリイミド混合 DDS 硬化 CFRP 中では CF 周辺にエポキシ相が偏在し、逆にマトリックス部分はよりポリイミドリッチになっていると考えられ、ポリイミドリッチ相のガラス転移に基づく緩和ピークがより明確に現れているものと考えられる。(DDS 硬化エポキシの  $T_g$  と PEI の  $T_g$  とは接近していることから、PEI 混合系については  $E''$  の形状が変化しているかどうかは、明確ではない。)

以上の動的粘弾性測定の結果から、ポリイミド混合エポキシをマトリックスとする CFRP では、CF に対する接着性の低いポリイミドを混合したことにより、エポキシのみの CFRP にくらべてマトリックス・CF 間の接着性が低下していること、硬化剤、硬化温度の違いによって相分離の仕方が異なり、マトリックス・CF 間の接着性が異なること、CFRP についての  $E''$  の温度分散では、 $T_g$  の高温側に CF - 樹脂間の強い拘束あるいは摩擦などの相互作用に基づくものと考えられる副分散が認められたこと、マトリックス部分がよりポリイミドリッチになったため、ポリイミドリッチ相のガラス転移に基づく緩和ピークがより明確に現れること、などがわかった。

### 3.3 力学的特性

#### 3.3.1 破壊靱性

エポキシおよび PEI 混合エポキシの樹脂バルクおよび CFRP について得られた、 $K_{Ic}$  (樹脂バルクのみ)、 $G_{Ic}$  を Fig.7 に示す。また、 $G_{Ic}$  に対する PEI の添加効果 (PEI を含む場合と含まない場合との  $G_{Ic}$  の比) を樹脂バルク ( $A_1$ ) および CFRP ( $A_2$ ) について求め、Fig.7 に示した。

樹脂バルクの結果では DGEBA/DDM/PEI 硬化系が、最も大きな破壊靱性値を示した。これは Fig.1 および第 2 章で示したように、DDM 硬化系では DDS 硬化系にくらべて粒子径は小さく、相分離した二相間の PEI 含有濃度の差は小さくなっており、二相間の接着性が良好であるためと考えられる。CFRP の場合においても、DDM 硬化系の層間破壊靱性値が最も大きく、DDM 硬化が有効であると考えられるが、PEI の添加効果  $A_2$  は樹脂バルクの場合 ( $A_1$ ) よりも低下した。

また DGEBA/DDS/PEI 系 CFRP (130, 200°C 硬化) では、Fig.1, 3 で示したように、エポキシリッチ連続相が CF の周囲を取り囲んでおり、樹脂バルクと CFRP では形態が異なったが、CFRP についての PEI 添加効果  $A_2$  は樹脂バルクの場合 ( $A_1$ ) よりも低下した。すなわち、PEI 混合エポキシ樹脂の場合、樹脂バルクにくらべて、CFRP では硬化剤や硬化条件の違いによる  $G_{Ic}$  あるいは  $A_2$  の差は小さくなっている。

CFRP の層間破壊靱性値に影響を及ぼす因子として、マトリックス樹脂の靱性と CF - 樹脂間の接着性があげられる。DGEBA/DDM/PEI 系では、樹脂の破壊靱性値 (Fig.7) は大であるが、CF - 樹脂間の接着性 (Fig.6) が低いため、CFRP での PEI 添加効果がバルク樹脂の場合よりも小さくなったものと考えられる。また DGEBA/DDS/PEI 系の場合、エポキシリッチ連続相が CF の周囲を取り囲むことで CF - 樹脂間の接着性は向上するが、CFRP マトリックスの形態あるいは破壊靱性値はバルク樹脂とは異なるため、CFRP についての  $G_{Ic}$  あるいは PEI 添加効果は樹脂バルクの場合ほど差がなくなったも

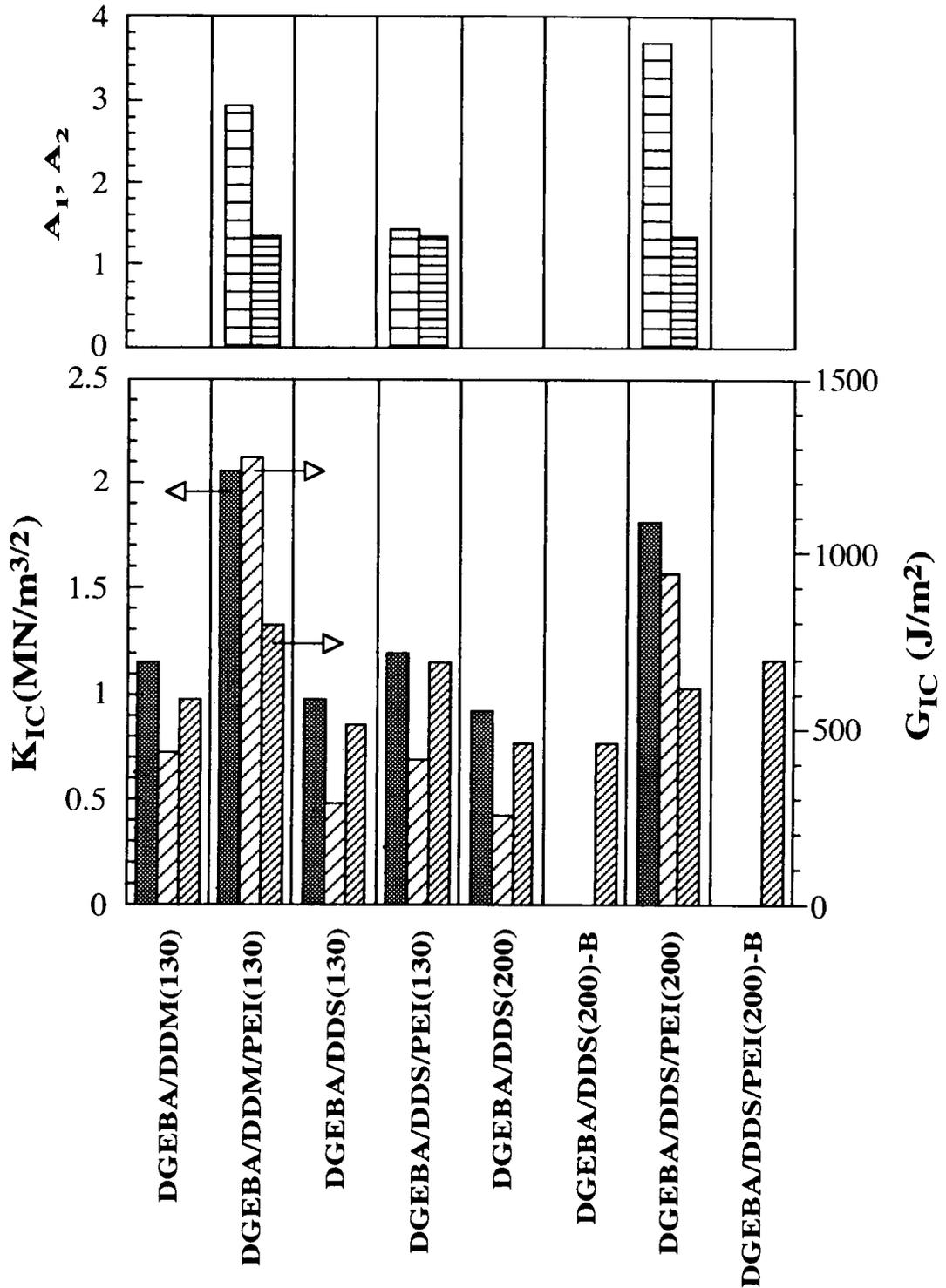


Fig.7 Fracture toughness of epoxy-polyimide bulk resin and CFRP system.

$K_{IC}$  ( $MN/m^{3/2}$ ), 
   $G_{IC}$  ( $J/m^2$ ) measured for bulk resin by SENB, 
   $G_{IC}$  ( $J/m^2$ ) measured for CFRP by DCB, 
  A1; additional effect of PEI on  $G_{IC}$  measured for bulk resin by SENB, i.e., ratio of  $G_{IC}$  for PEI added resin and epoxy without PEI. 
  A2; additional effect of PEI on  $G_{IC}$  measured for CFRP by DCB. (130); cure condition, 130°C 12h+200°C 3h, (200); cure condition, 200°C 6h, B; CF treated with bismaleimide.

のと考えられる。ブレンド樹脂をCFRPのマトリックスとして用いた場合、樹脂バルクとCFRPとでは破壊靱性値などに差が生じることが報告されており [5]、形態の変化などが原因であると考えられている。

Fig.3において、PEIリッチ相の延性破壊およびエポキシリッチ連結球の変形が認められた。エンジニアリングプラスチックなど熱可塑性樹脂混合によるエポキシ樹脂の強靱化の機構としては、相反転した熱可塑性樹脂リッチ相の延性破壊 [5] および、この効果に加えてエポキシリッチドメインが補強剤として働き、変形する機構 [6] が考えられている。詳細については第2章で述べたが、PEI混合エポキシの系においても同様の機構によって強靱化がなされているものと考えられる。PEI混合エポキシをマトリックスとするCFRPでは、PEIリッチ相の延性破壊による強靱化に加えて、CF周辺に偏在するエポキシリッチ相によってCF-マトリックス間の接着性が向上し、破壊時の損傷部分が広がることで、クラック伸展時のエネルギーが吸収され、破壊靱性が向上するものと考えられる [19]。

以上をまとめると、PEI混合エポキシをマトリックスとするCFRPでは樹脂バルクに比べて、硬化剤や硬化条件の違いによる $G_{IC}$ あるいはPEI添加効果の差は小さくなったが、これはCF-マトリックス間の接着性が硬化剤や硬化条件によって異なり、マトリックスの形態もバルク樹脂の場合とは異なるため、樹脂バルクにおける $G_{IC}$ の差が相殺されるものと考えられる。PEI混合エポキシCFRPの強靱化の機構としては、PEIリッチ相の延性破壊、およびCF周辺のエポキシリッチ相によるクラック伸展時におけるエネルギー吸収、が考えられる。

### 3.3.2 曲げ特性

エポキシおよびポリイミド混合エポキシをマトリックスとするCFRPについての曲げ試験の結果をFig.8に示した。曲げ弾性率については、いずれの場合も43GPa程度で大きな差は認められなかった。

ポリイミドを添加しないエポキシをマトリックスとするCFRPでは、初期硬化温度が低い場合にくらべて高い方が曲げ強度( $\sigma$ )および曲げ歪み率( $\epsilon$ )は低下した。これは、硬化温度が高い場合、マトリックスエポキシの架橋密度が高くなり、マトリックス部分が硬くて脆くなるためと考えられる。一方、ポリイミド混合エポキシをマトリックスとするCFRPでは、初期硬化温度が低い場合にくらべて高い方が $\sigma$ の増大は大きく、 $\epsilon$ は初期硬化温度の違いによってほとんど変化が見られなかった。すでに述べたように、初期硬化温度が高い方が相分離はより進行した状態で構造が固定される。硬化温度が高い場合、Fig.3で示したCF周辺のエポキシリッチ相は、よりエポキシリッチの状態になり、CF-マトリックス間の接着性は高くなるものと考えられる(Fig.6)。またポリイミドリッチ相部分もよりポリイミドリッチになるため、マトリックス部分の強度は向上し、両者の効果によってCFRPの強度は向上するものと考えられる。

いずれの硬化条件でも、ポリイミド混合によって、 $\sigma$ はエポキシ樹脂単体をマトリックスとする場合よりも増大した。比較的伸びが大きく強度も大きいポリイミドを混合することによって $\sigma$ が増大したものと考えられる。混合したポリイミドの種類

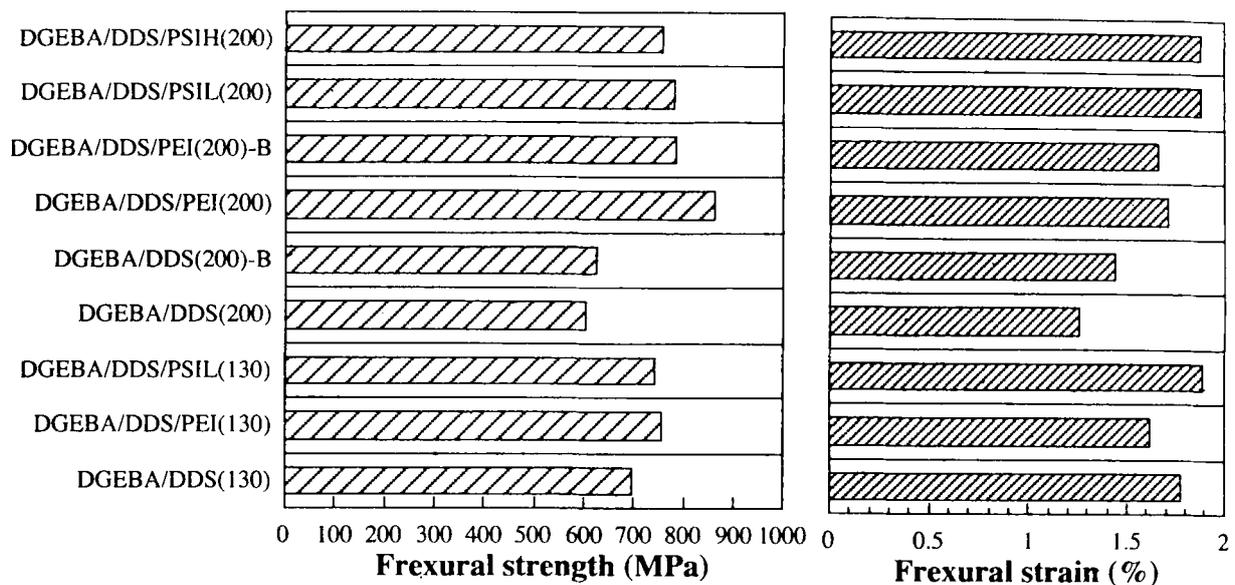


Fig.8 Flexural properties of epoxy-polyimide / CFRP system. (130); cure condition, 130°C 12h+200°C 3h, (200); cure condition, 200°C 6h, B; CF treated with bismaleimide.

相違によってCFRPの曲げ特性は若干異なったが、これらの結果の詳細な機構については不明である。

### 3.4 炭素繊維表面処理の影響

複合材料のマトリックスとして熱硬化性樹脂ブレンドを用いる場合、マトリックスの相構造を決める要因としては、硬化反応、相分離現象とともに、強化材により拘束された場での「樹脂による表面ぬれ現象」が競合すると考えられ、CFの表面状態によっても樹脂によるぬれ性が異なり、マトリックス樹脂の相構造や特性に影響を及ぼすものと考えられた。そこで、CFとして、通常のエポキシ樹脂用処理のもの（低分子量のビスフェノール A 型エポキシオリゴマーが用いられている；以下エポキシ処理）と、ビスマレイミド処理したものを用い、マトリックス樹脂のモルホロジー、動的粘弾性、破壊靱性、曲げ特性に及ぼすCF表面処理の影響について検討した。

DGEBA/DDS/PEIをマトリックスとして用い（200°C 6h 硬化）、マトリックス樹脂のモルホロジーに及ぼすCF表面処理の影響について、CFRPの破断面SEM観察した結果をFig.3-dおよびd'に示した。CFとしてエポキシ処理のものを用いた場合に比べて、ビスマレイミド処理のものを用いた場合の方が、CF周辺のエポキシリッチ相の厚さが薄くなる傾向が認められた。これは、CFをビスマレイミド処理にすることで、CF周辺のエポキシリッチ相によるぬれが起りにくくなったためと考えられる。これにともなって、マトリックス部分のPEI濃度も変化していると考えられるが、Fig.3dおよびd'ではマトリックス部分の顕著なモルホロジーの相違は認められず、マトリックス部分のPEI濃度の変化としてはわずかなものと考えられる。

動的粘弾性に及ぼすCF表面処理の影響については、Fig.4、5、6に示した。Fig.4において、マトリックス樹脂としてDGEBA/DDSあるいはDGEBA/DDS/PEIを用いたいずれの場合においても、CFとしてエポキシ処理のものを用いた場合に比べて、ビスマレイミド処理のものを用いた場合の方が、全温度範囲で $E'$ は低くなっている。これは、ビスマレイミド処理することによりCFがエポキシあるいはエポキシリッチ相によりぬれにくくなり、エポキシとの接着性がやや低下したり、CF周辺のエポキシリッチ相が薄くなったことによるもの (Fig.3-d、d") と考えられる。

また、 $E'$ の値から計算によって求めた接着性を示す値 $F$ に及ぼすCF表面処理の影響については、Fig.6に示したが、マトリックス樹脂としてDGEBA/DDSあるいはDGEBA/DDS/PEIを用いたいずれの場合においても、CFとしてエポキシ処理のものを用いた場合に比べて、ビスマレイミド処理のものを用いた場合の方が $F$ の値は大きくなっており、接着性は低下していることがわかった。この結果も $E'$ の場合と同様、ビスマレイミド処理することによりCFがエポキシあるいはエポキシリッチ相によりぬれにくくなり、エポキシとの接着性がやや低下したり、CF周辺のエポキシリッチ相が薄くなったことによるものと考えられる。

一方、エポキシ処理CFを用いた場合に比べて、ビスマレイミド処理CFを用いた場合の方が、エポキシ相のガラス転移に基づく $E''$ のピーク温度は、高くなっている (Fig.5)。CFの収束剤としてエポキシ系サイジング剤を用いた場合、樹脂バルクに比べて、CFRPの $T_g$ が低下する場合があります、マトリックスにサイジング剤が溶け出して、CF周辺のマトリックス部分の架橋密度が低下することにより $T_g$ が低下するものと考えられている [20]。今回の場合、ビスマレイミド処理したCF周辺のマトリックス部分に、ビスマレイミドが若干拡散し、 $T_g$ がわずかに高くなっているものと考えられる。

CFRPの破壊靱性および曲げ特性に及ぼすCF表面処理の影響については、Fig.7、8に示した。マトリックス樹脂としてDGEBA/DDSを用いた場合、エポキシ処理CFを用いてもビスマレイミド処理CFを用いても $G_{IC}$ の値はほとんど変化がなかったが、DGEBA/DDS/PEIをマトリックス樹脂として用いた場合、エポキシ処理CFの場合よりもビスマレイミド処理CFの場合の方が $G_{IC}$ の値は大きくなっている。曲げ特性では、DGEBA/DDSをマトリックスに用いた場合、エポキシ処理CFよりもビスマレイミド処理CFを用いた方が曲げ強さは大きくなったが、DGEBA/DDS/PEIをマトリックス樹脂として用いた場合、逆にエポキシ処理CFよりもビスマレイミド処理CFを用いた場合の方が曲げ強さは低下した。いずれも顕著な差ではないが、有意差と考えられる。

これらの力学的特性に及ぼすCF表面処理の効果、および機構の詳細については不明であるが、試験方法やマトリックス樹脂によって、効果の現れ方が異なるものと考えられる。

以上の結果から、DGEBA/DDSあるいはDGEBA/DDS/PEI (200℃6h硬化) をマトリックスとして用い、ビスマレイミド処理CFとエポキシ処理CFを用いたCFRPについて、マトリックス樹脂のモルホロジー、動的粘弾性、破壊靱性、曲げ特性に及ぼすCF表面処理の影響について検討した。その結果、ビスマレイミド処理CFを用いた場

合、CF周辺のエポキシリッチ相の厚さは薄くなる傾向が認められたが、マトリックス部分の相構造の相違は顕著ではなかった。またE'は低下し、CF-マトリックス間の接着性も低下したが、E''のピーク温度は高くなる傾向が認められた。これは、CFをビスマレイミド処理することで、CF周辺のエポキシリッチ相によるぬれが起こりにくくなり、エポキシとの接着性が低下したり、CF周辺のエポキシリッチ相が薄くなったことによるものと考えられる。またビスマレイミド処理したCF周辺のマトリックス部分に、ビスマレイミドが若干拡散し、T<sub>g</sub>がわずかに高くなっているものと考えられる。力学的特性におよぼすCF表面処理の効果、および機構の詳細については不明であるが、破壊モードや試験方法によって、効果の現れ方は異なるものと考えられる。

#### 4. まとめ

エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを炭素繊維クロスCFRPのマトリックス樹脂として用い、マトリックスの相構造およびCFRPの力学的特性に及ぼす、硬化剤、硬化温度、CF表面処理、などの影響について検討し、以下の様な知見を得た。

- 1) ポリイミド20wt%混合エポキシバルク硬化物では、硬化剤、硬化条件の違いによって、①均一な粒径のエポキシリッチドメインがポリイミド連続相内にある場合、②エポキシ連続相中にポリイミドリッチ粒子が分散した粒子分散型とエポキシドメイン-ポリイミド連続相とが混在した場合、③エポキシリッチ相とポリイミドリッチ相が共連続相の場合、の3とおりに大別できる相構造を示した。
- 2) ポリイミド混合エポキシ樹脂をマトリックスとするCFRPでは、DGEBA/DDM/PEIをマトリックスとした場合、CFRPにおいても樹脂バルクと形態はほとんど変化しなかった。一方DGEBA/DDS/ポリイミドをマトリックスとした場合、エポキシリッチ相がCFの周囲を取り囲み、樹脂バルクとCFRPとでは形態が異なった。複合材料のマトリックス樹脂として熱硬化性樹脂ブレンドを用いる場合、硬化反応、相分離現象とともに、樹脂による表面ぬれ現象が競合し、硬化条件および硬化剤を変えることで、硬化、マトリックス樹脂-CF間におけるぬれ、相分離のそれぞれの速度が異なり、構造固定のタイミングが異なるため、マトリックスの相構造が異なるものと考えられる。
- 3) 動的粘弾性測定の結果から求めた、CFとマトリックスとの接着性は、ポリイミドの添加によって低下することがわかった。
- 4) 樹脂バルクの破壊靱性値およびCFRPの層間破壊靱性値はポリイミドの添加によって向上した。ポリイミド混合エポキシ樹脂をマトリックスとするCFRPでは、樹脂バルクの破壊靱性値の傾向とは若干異なり、樹脂バルクにくらべて、硬化剤や硬化条件の違いによる破壊靱性値あるいはポリイミド添加効果の差は小さくなった。これはポリイミドの混合によりCF-マトリックス間の接着性が低下し、マトリックスの形態もバルク樹脂の場合とは異なるため、樹脂バルクにおけるG<sub>IC</sub>の差が相殺されるものと考えられる。
- 5) ポリイミド混合エポキシCFRPの強靱化の機構としては、ポリイミドリッチ相の

延性破壊、およびCF周辺のエポキシリッチ相によるクラック伸展時におけるエネルギー吸収、が考えられる。

6) ビスマレイミド処理CFあるいはエポキシ処理CFを用いたCFRPについて、マトリックス樹脂のモルホロジー、動的粘弾性、破壊靱性、曲げ特性に及ぼすCF表面処理の影響について検討した。ビスマレイミド処理CFを用いたCFRPではCF周辺のエポキシリッチ相の厚さは薄くなる傾向が認められたが、マトリックス部分の相構造の相違は顕著ではなかった。また $E'$ は低下し、CF-マトリックス間の接着性も低下した。これは、CFをビスマレイミド処理することで、CF周辺のエポキシリッチ相によるぬれが起こりにくくなり、CF周辺のエポキシリッチ相が薄くなったことによるものと考えられる。力学的特性に及ぼすCF表面処理の効果については、試験方法やマトリックス樹脂によって、CF表面処理の効果の現れ方が異なるものと考えられる。

## 5. 参考文献

- [1] A. C. Meeks, *Polymer*, 15, 675 (1974) .
- [2] A. F. Yee and R. A. Pearson, *J.Mater. Sci.*, 21, 2462 (1986) .
- [3] K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, 30, 662 (1989) .
- [4] C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, 30, 213 (1989)
- [5] 村上 惇, D.Saunders, 大石健一, 吉識忠継, 斎藤 誠, 渡部 修, 竹澤 誠,  
日本接着学会誌, 27, 364 (1991).
- [6] 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, 135 (1992).
- [7] 田中肇、高分子, 41, 790 (1992). H.Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 53 (1993).
- [8] 加納義久、秋山三郎、佐野博成、梅本久雄、由井浩、福島優一、  
日本接着学会誌, 34, 16 (1998).
- [9] M.Kimoto, *J. Adhesion Soc. JPN.*, 32, 6 (1996).
- [10] M.Kimoto and K.Mizutani, *J.Mater.Sci*, 32, 2479 (1997).
- [11] 木本正樹、繊維学会誌, 49, 72 (1993).
- [12] L. A. Carlsson, and R. B. Pipes 著, 福田博, 高雄善裕, 影山和郎訳,  
「高性能複合材料の実験的評価」 p127, 古今書院 (東京) 1990.
- [13] 田中肇、高分子学会年次大会要旨集, 46, 70 (1997). H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*,  
76, 787 (1996).
- [14] 浅井肇、杉浦直樹、繊維学会誌, 51, 461 (1995).
- [15] J.Y. Cavaille, G.P. Johari, and G.Mikolajczak, *Polymer*, 28, 1841 (1987).
- [16] M. Kimoto, *J.Mater.Sci.*, 25, 3327 (1990).
- [17] 田中勝敏、林和子、高橋高子、高分子論文集, 41, 605 (1984) .

- [18] M. Kodama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2165 (1976) .
- [19] R.W.Venderbosch, H.E.H.Meijer, P.J.Lemstra, *Polymer*, 36, 1167 (1995).
- [20] M.Kimoto, H.Ohnishi, and Y.Nakanishi, *Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium*, p1043 (1995) Tokyo.



## 総括

本論文は、高分子複合材料の力学的な信頼性を向上し、高性能化に寄与するため、複合材料を設計し、高機能、高性能化を図る上で重要な問題である、構造（相構造、層構造、界面構造、など）と力学的特性の関連性およびその制御について、検討を加えたものである。その結果、次のような知見が得られた。

第1編ではエポキシ系および液晶ポリエステル系ポリマーアロイをとりあげ、これらの高次構造とその制御および力学的特性について検討した。エポキシ樹脂はプラスチック、金属、ガラスなどとの接着性が良好なことから、接着剤、電子部品用封止剤、繊維強化複合材料（FRP）のマトリックス樹脂などに広く利用されている。また、液晶ポリエステルについては、成形時のせん断流動によって容易に配向し、高強度、高弾性率を示すため、精密部品やリサイクルが困難なFRPの代替品として期待されている。しかし、いずれの樹脂についても問題点が指摘されている。すなわち、エポキシ樹脂では、硬くて脆いという欠点の改良が求められ、エンジニアリングプラスチックをブレンドする方法などが試みられているが、エポキシ系ポリマーアロイの高次構造と力学的特性の関係については十分な理解がされていない。また、液晶ポリエステルについては、配向に対して垂直方向の強度が十分ではないため、種々のエンジニアリングプラスチックとのブレンドが検討されているが、射出成形品に特有なスキン・コア構造と物性との関係については詳しく調べられていない。

第1章では、エポキシ/熱可塑性ポリイミド・ポリマーアロイ硬化物を調製し、その相溶性と相構造の関係について検討した。その結果、エポキシ/ポリイミド混合系硬化物の相構造は、ポリイミドの添加量、硬化温度、およびポリイミド、硬化剤、エポキシ樹脂オリゴマーの化学構造によって異なった。エポキシ/ポリイミドの相溶性およびエポキシ樹脂オリゴマーあるいは硬化剤の反応性の相違によって相構造に違いが現れ、相分離と硬化による構造固定のタイミングをうまく制御することで相構造制御が可能であることがわかった。

第2章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイ硬化物の相構造と破壊靱性の関連について検討し、エポキシ樹脂の強靱化を試みた。その結果、ポリイミドリッチ相が連続相を形成し、ポリイミドリッチ相とエポキシリッチドメインの界面接着性が良好であり、ポリイミドリッチ連続相が塑性変形する場合に、破壊靱性が大きくなることがわかった。また、エポキシ/ポリイミドの相溶性あるいは相分離構造は、ある適切な範囲内であれば、靱性の向上に寄与すること、構成するエポキシあるいはポリイミド単体の破壊靱性が大きい場合には混合系の破壊靱性も大きくなること、がわかった。

第3章では、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイの相構造と破壊靱性に及ぼすポリイミドへの末端反応性基導入の効果および分子量の影響について検討した。第2章で、ポリイミドリッチ相とエポキシリッチドメインの界面接着性が良好である場

合に破壊靱性が向上したことから、エポキシ樹脂オリゴマーとの反応性を有するアミノ基または酸無水物基を両末端に導入したポリイミドをエポキシ樹脂と混合した。その結果、数平均分子量が15000程度のポリイミドを混合した場合、末端反応性基の違いによって硬化物の相構造は異なり、酸末端またはアミン末端イミドを混合した場合、ポリイミドリッチ相とエポキシリッチ相の界面は不明瞭になり、破壊靱性が向上することがわかった。数平均分子量が数千程度のイミド化合物を混合した場合には、硬化物に相分離構造は認められず、イミドがエポキシ相に溶け込んでしまうため、破壊靱性は顕著には向上しないことがわかった。

第4章ではサーモトロピック液晶ポリエステル (LCP) とポリカーボネート (PC) との種々の組成比のブレンド物射出成形品について、スキン、コア構造を含めた高次構造、および力学的特性の検討を行った。LCP=50wt%付近で相転換が認められ、LCP=30wt%以下に比べてLCP=70wt%以上では、スキン層とコア層での形態の差が大きいことがわかった。LCP成分の相対的な結晶化度は、LCP100wt%に比べてブレンド物中では低下しており、コア層に比べてスキン層の方が相対結晶化度は高く、LCPの分子配向は、スキン層だけに生じていることがわかった。ポリマーブレンド中のLCP成分の増加とともに曲げ弾性率は増加し、力学異方性は、主としてスキン層におけるLCPの結晶配向によって現れることがわかった。

第2編では、ガラス繊維、炭素繊維などを用いた繊維強化複合材料 (FRP) における、層構造、積層構成などの巨視的構造あるいはマトリックスの相構造、界面構造などの微視的構造と力学的特性の関係についての検討を行った。FRPの場合、繊維や樹脂の種類、繊維含有率、積層構成などを適切に選択することによって、必要な化学的、力学的特性を有する材料を比較的容易に設計し、調製することが可能である。このようなFRPの利点によって、広範囲の産業において種々のFRPが用いられている。しかし、単に複数の材料を組み合わせただけでは、十分な物性が発揮されないため、基材の構成、機能、形態、基材間の接着性などを検討する必要がある。

第5章では、FRPにおける繊維の種類や配向方向、積層構成、欠陥といった巨視的構造と力学的特性の関係を調べる上での、ホログラフィー干渉法の利用について検討を行った。人工的に導入した欠陥をホログラフィー干渉法で検出できる限界について検討し、サブミクロンオーダーの変形を評価できることがわかった。また、ホログラフィー干渉法を用いてFRP積層板のポアソン比を測定し、ポアソン比は繊維の種類や配向方向、積層構成に依存することがわかった。これらの結果は、複合材料の材料設計を行う上で意義のあるものと考えられる。

第6章では、より微細な領域の構造である、ガラス繊維 (GF) - 樹脂間の界面構造と力学的特性の関係について検討した。すなわち、種々の温度・歪み速度下におけるGFRPの曲げ強さ ( $\sigma$ )、曲げ歪み率 ( $\epsilon$ ) および動的粘弾性に及ぼすGF表面処理の影響について検討した。GFRPの曲げ破壊様式は、温度・速度領域によって四つに大別され、温度、速度、GF表面処理の違いによって  $\sigma$ ,  $\epsilon$ , および破壊後の形態が異なった。  $\sigma$  および  $\epsilon$  について、温度・速度重ね合わせの際に得られる移動係数  $a_T$  はArrhenius式に従い、GF-マトリックス間の接着性が良い場合には  $a_T$  の温度依存性

はマトリックスの温度依存性とほぼ一致するが、接着性が低い場合には差が認められた。また動的粘弾性の測定結果からも、GF表面処理の違いによって、GFマトリックス間の接着性に差が認められた。FRPにおける強度、歪みの温度-速度依存性は、マトリックス樹脂だけでは決まらず、繊維表面処理の違いに基づく界面接着性についても考慮する必要があることがわかった。

第7章では、第1編第1章、第2章でとり上げた、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを炭素繊維（CF）複合材料（CFRP）のマトリックスとして用い、マトリックスにおける相構造およびその形成過程に及ぼす硬化温度、CF含有率、ポリイミドの分子量の影響について検討した。初期硬化温度およびCF含有率によってマトリックスの相構造は異なり、初期硬化温度が高く、CF含有率が20wt%程度の場合、CFRP中の高次構造は樹脂バルクの構造と大きく異ならなかったが、初期硬化温度が低い場合、あるいはCF含有率が60wt%程度の場合、エポキシリッチ相がCFの周辺に偏在する特異な形態が認められた。CF含有率が増加した場合、CFの周辺はよりエポキシリッチに、マトリックス部分はよりポリイミドリッチになっており、初期硬化温度が高い場合この傾向がより顕著であった。CFRPマトリックスとして用いたエポキシ/ポリイミドの硬化時には、硬化反応、相分離現象に加えてCF表面でのぬれ現象が競合し、系の粘度やCFによる拘束力によって相構造が異なるものと考察された。

第8章では、第1章、第2章および第7章で得られた知見を基に、エポキシ/ポリイミド・ポリマーアロイを炭素繊維クロスCFRPのマトリックス樹脂として用い、マトリックスの相構造およびCFRPの力学的特性について検討した。硬化剤や硬化温度の相違、あるいはCF表面をビスマレイミド処理することで、CFRPマトリックスの形態は異なったが、これは、硬化反応、相分離現象とともに、樹脂による表面ぬれ現象が競合し、構造固定のタイミングが異なるため、マトリックスの相構造が異なるものと考えられた。樹脂バルクの破壊靱性値およびCFRPの層間破壊靱性値はポリイミドの添加によって向上した。エポキシ/ポリイミドをマトリックスとするCFRPでは、樹脂バルクにくらべて、硬化剤や硬化条件の違いによる破壊靱性値の差あるいはポリイミド添加効果の差は小さくなった。これはポリイミドの混合によって、CFマトリックス間の接着性が低下し、マトリックスの形態もバルク樹脂の場合とは異なるため、樹脂バルクにおける破壊靱性値の差が相殺されるものと考えられた。

以上のように、一連の研究は、複合材料の設計、高機能、高性能化を行う上で重要な問題である、構造と力学的特性の関連性およびその制御について、検討を加えたものであり、高分子複合材料の力学的な信頼性の向上、高性能化に寄与するものと考えられる。



## 後記

本論文は下記のように発表した。

### 第1編

- 第1章 Blends of epoxy resin with thermoplastic polyimide  
1. Miscibility and micro-structure  
Masaki Kimoto, *J. Adhesion Soc. Jap.*, 32, 6 (1996)
- 第2章 Blends of thermoplastic polyimide with epoxy resin  
Part II. Mechanical studies  
Masaki Kimoto, Kiyoshi Mizutani, *J. Mater. Sci.*, 32, 2479 (1997).
- 第3章 熱可塑性ポリイミドブレンドによるエポキシ樹脂の改質  
3. 末端反応性イミドによる強靱化  
木本正樹、水谷潔、吉岡弥生、浅尾勝哉、大西均、  
日本接着学会誌、34, 345 (1998).
- 第4章 液晶性ポリエステルとポリカーボネートとのブレンド物射出成形品の微細構造と力学物性  
木本正樹、平口務、高分子論文集、49, 105 (1992).

### 第2編

- 第5章 Evaluation of disbondings and measurement of Poisson's ratio for plastic composites using holographic interferometry  
Masaki Kimoto, Itsuo Nagata, Akio Minowa, Kousuke Moriwaki, Toshiaki Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1085 (1990).
- 第6章 Flexural properties and dynamic mechanical properties of glass fibre-epoxy composites  
Masaki Kimoto, *J. Mater. Sci.*, 25, 3327 (1990).  
・ガラス繊維-エポキシ複合材料の曲げ特性に及ぼす温度、歪み速度、ガラス繊維表面処理の影響  
木本正樹、高分子論文集、47, 741 (1990).
- 第7章 炭素繊維-熱可塑性ポリイミド混合エポキシ樹脂複合材料におけるマトリックスの高次構造  
木本正樹、水谷潔、日本接着学会誌、31, 415 (1995).
- 第8章 エポキシ-ポリエーテルイミド・ブレンド/炭素繊維複合材料における高次構造と力学物性  
木本正樹、繊維学会誌、49, 72 (1993).

本研究を進めるにあたり、上記以外の関連論文を次のように発表した。

1) FRPハニカムコアの試作とその特性

木本正樹、大西均、水谷潔、強化プラスチック, 32, 464 (1986).

2) FRPの空气中熱分解と燃焼に及ぼす繊維の種類とマトリックス樹脂、添加物の影響

中西洋一郎、木本正樹、淡路敏夫、材料, 45, 1125 (1996).

3) 熱硬化性プラスチック産業廃棄物のリサイクル

大西均、水谷潔、木本正樹、浅尾勝哉、吉岡弥生、奥村俊彦、大阪府立産業技術総合研究所報告, 11, 1 (1998).

本研究を進めるにあたり、下記のように口頭発表を行った。

1) FRPの曲げ特性の温度-速度依存性に及ぼす表面処理の効果

木本正樹、吉井稔、第33回高分子研究発表会(神戸)、1987.7.10

2) ホログラフィー干渉法によるプラスチック複合材料の物性評価

木本正樹、永田伍雄、箕輪晃男、森脇耕介、渡辺俊明、第37回高分子学会年次大会、講演番号27-P1a-16(名古屋)、1988.5.27

3) FRPの粘弾性挙動に及ぼすガラス繊維表面処理の影響

木本正樹、吉井稔、第32回材料研究連合講演会、講演番号422、p273(京都)、1988.12.9

4) 液晶ポリマー/ポリカーボネートブレンドの構造と物性

木本正樹、三崎敏一、吉井稔、平口務、第33回材料研究連合講演会、講演番号402、p227(東京)、1989.9.14

5) エポキシ-ポリエーテルイミド・ブレンドの相分離構造と物性

木本正樹、水谷潔、第40回高分子学会年次大会、講演番号III-19-g17、(京都)、1991.6.2

6) エポキシ-ポリエーテルイミド・ブレンドのモルホロジーと粘弾性挙動

木本正樹、水谷潔、三刀基郷、第29回日本接着学会年次大会、講演番号P-2-1、(名古屋)、1991.6.20

7) エポキシ-ポリエーテルイミド・ブレンド/炭素繊維複合材料の物性と界面

木本正樹、第1回複合材料界面シンポジウム、講演番号22P、(大阪)1992.4.21

8) エポキシ/ポリエーテルイミド・ブレンドの相分離構造と物性 [III]

—硬化剤の影響— 木本正樹、第41回高分子学会年次大会、講演番号IP2a13、(横浜)1992.5.27

9) エポキシ-熱可塑性ポリイミド・ブレンドをマトリックスとする炭素繊維複合材料の高次構造と物性

木本正樹、第2回複合材料界面シンポジウム、講演番号26(大阪)1993.5.13,14

10) 熱可塑性ポリイミド混合エポキシ樹脂の相構造と力学物性

木本正樹、水谷潔、第42回高分子学会年次大会、講演番号IP2b04、(京都)1993.5.31

11) 熱可塑性ポリイミド混合エポキシ樹脂の相構造制御と力学的性質

- 木本正樹、水谷潔、三刀基郷、第31回日本接着学会年次大会、講演番号P-A-5、(大阪)、1993.6.24
- 12) 熱可塑性ポリイミド/エポキシ混合系の相構造と物性に及ぼすイミドオリゴマー添加の効果 木本正樹、水谷潔、大西均、三刀基郷、第32回日本接着学会年次大会、講演番号P-A-4、(東京)、1994.6.28
  - 13) 熱可塑性ポリイミドおよびイミドオリゴマー混合によるエポキシ樹脂の強じん化、木本正樹、吉岡弥生、水谷潔、三刀基郷、第33回日本接着学会年次大会、講演番号1-3、(大阪)、1995.6.22
  - 14) イミド系樹脂混合によるエポキシ樹脂の強じん化と炭素繊維複合材料への応用、木本正樹、吉岡弥生、水谷潔、第44回高分子討論会、講演番号III-13-14 (大阪) 1995.9.19
  - 15) 炭素繊維/熱可塑性ポリイミド混合エポキシ樹脂複合材料におけるマトリックスの高次構造、木本正樹、水谷潔、第5回複合材料界面シンポジウム、講演番号4 (福岡)、1996.5.15
  - 16) Irregular micro-structure in epoxy/polyimide blends, M.Kimoto, K.Mizutani, K.Asao, Y.Yoshioka, 7th International Conference on Composite Interfaces (ICCI-VII), PII-26, (Fujisawa, Kanagawa), 1998.5.12  
(エポキシ/ポリイミド・ブレンドにおける微細構造の異常、第7回複合材料界面国際会議、講演番号PII-26、神奈川県藤沢市)
  - 17) エポキシ/熱可塑性ポリイミド混合系におけるモルホロジーの制御—せん断変形下および炭素繊維存在下におけるモルホロジーの異常—木本正樹、第36回日本接着学会年次大会、講演番号P-32-B、(大阪)、1998.6.26

本研究を進めるにあたり、上記以外の関連した口頭発表を次のように行った。

- 1) ハニカムサンドイッチ複合材料の開発I. — (CF, GF, AF)RPハニカムコアの試作とその特性— 木本正樹、大西均、水谷潔、吉井稔、第30回FRP総合講演会 (金沢)、1985.10.24
- 2) ハニカムサンドイッチ材の成形法  
木本正樹、プラスチック加工技術協会舟艇工法研究会、(大阪) 86.5.26
- 3) エポキシ/ポリエーテルイミド混合系の硬化挙動 木本正樹  
第38回高分子研究発表会 (神戸) 講演番号A-33, 1992.7.10
- 4) FRPのサーマルリサイクルの基礎研究 (II) FRPの熱分析  
木本正樹、大西均、中西洋一郎、淡路敏夫、京野哲幸、第24回FRPシンポジウム (大阪) 1995.3.15
- 5) 炭素繊維複合材料の動力学的性質におよぼす炭素繊維表面処理の影響  
木本正樹、大西均、中西洋一郎、伊藤博久、江尻宏、第4回複合材料界面シンポジウム (東京) 1995.5.18
- 6) Effect of fiber surface treatment on dynamic mechanical properties of carbon fiber-epoxy composites, M.Kimoto, H.Ohnishi, and Y.Nakanishi, 4th Japan

International SAMPE Symposium, (Tokyo), 1995.9.26

(炭素繊維-エポキシ複合材料の動力学的性質におよぼす炭素繊維表面処理の影響、第4回SAMPE先端材料技術国際会議)

- 7) FRPの硬化時における粘弾性変化、木本正樹、  
第26回FRPシンポジウム、(京都) 1997.3.14
- 8) 熱可塑性ポリイミド/エポキシ樹脂混合系の硬化時における粘弾性挙動、木本正樹、第6回複合材料界面シンポジウム(大阪) 1997.5.8
- 9) 熱可塑性ポリイミド/エポキシ樹脂混合系の硬化時における粘弾性挙動、木本正樹、第47回ネットワークポリマー討論会(東京) 講演番号3、1997.10.30
- 10) 熱可塑性ポリイミド/エポキシ樹脂混合系の硬化時における粘弾性挙動、木本正樹、第46回高分子討論会(名古屋) 講演番号2H19、1997.10.2
- 11) エポキシ樹脂セミナー「エポキシ樹脂の強靱化(1) 強靱化の手法および評価技術」、日本接着学会主催、98.3.5(大阪)、1998.3.12(東京)

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、種々御懇篤なるご指導とご配慮を賜りました神戸大学工学部教授 中前勝彦先生に心から感謝申し上げます。

また、本論文の執筆にあたりご懇切なご助言を頂きました神戸大学工学部教授 松村哲夫先生、同大学同学部教授 大久保政芳先生、同大学同学部教授 福田秀樹先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたって、研究の機会を与えられ、ご助力いただきました大阪府立産業技術総合研究所所長松田治和博士、次長米田明彦氏、業務推進部長三刀基郷博士、材料技術部長小川倉一博士に厚く御礼申し上げます。

本研究は特に、大阪府立産業技術総合研究所 大西均氏、水谷潔氏、浅尾勝哉氏、吉岡弥生氏のご協力を得ました。ここに厚く御礼申し上げます。

なお本研究にあたり、神戸大学工学部応用化学科の諸氏にご協力を頂きました。ここに深く感謝いたします。

最後に、種々のご厚情、ご助言を頂きました大阪府立産業技術総合研究所の諸先輩、ならびに諸氏に深く感謝いたします。