

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420013

研究課題名(和文) 粒子充填樹脂複合材料の力学的特性に対する充填粒子と母材樹脂の相互作用の影響

研究課題名(英文) Interaction effect between filling particles and matrix resin on mechanical properties of composite

研究代表者

足立 忠晴 (Adachi, Tadaharu)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20184187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノシリカ粒子を充填したエポキシ樹脂複合材料の力学的特性：弾性係数、強度および破壊靱性値の測定を行い、母材樹脂の架橋構造とナノシリカ粒子間の相互干渉効果が力学的特性に及ぼす影響について明らかにした。非化学量論比で硬化させた母材樹脂の複合材料を作製し測定を行った。弾性係数は粒子の体積充填率にのみ依存することを確認した。架橋密度の高い密な網目構造の母材樹脂にナノシリカ粒子を充填することで曲げ強度および破壊靱性値が増加することを明らかにした。しかし架橋密度の低い疎な網目構造の母材樹脂ではむしろナノシリカ粒子が欠陥となり、母材樹脂よりも複合材料の強度、破壊靱性値より低下させることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Mechanical properties of epoxy composites filled with nano-silica particles with different crosslinking densities were experimentally studied to clarify the interaction effects between nano-particles and the network structure in matrix resins on the properties. The composites were cured non-stoichiometrically to manufacture specimens having different network structures. The elastic moduli of the composites were dependent on only the volume fraction of the particles. Filling the nano-silica particles was clarified to improve the bending strength and fracture toughness of the composites with a fine network structure. However the particles acted as defects, reducing the mechanical properties of the composites with rough network structures.

研究分野：材料力学，材料工学，高分子系複合材料の力学的特性，衝撃工学

キーワード：エポキシ樹脂 粒子充填複合材料 シリカ粒子 力学的特性 架橋密度 ナノ粒子 強度 破壊靱性値

1. 研究開始当初の背景

充填粒子がナノサイズ以下となり様々なナノコンポジットが作製されて、その特性について多くの研究成果が数多く報告されている。ほとんどの研究はコンポジットの製造とその特性の報告がなされているだけであり、その特性向上のメカニズムが実験あるいは解析により明らかにされたわけではなく現象論的な考察に留まっている。このため微粒子化による力学的特性向上のメカニズムは、現在、試行錯誤で行われているナノコンポジットの開発指針となるために、そのメカニズムを明らかにすることは急務の課題である。

これまでのナノコンポジットの力学的特性に関する研究では、充填粒子の粒径を変えたときの効果について考察されている。研究代表者(Adachi et al, *Acta Mater* 56 (2008) 2101, *Acta Mech* 214 (2010), 61)は、シリカ粒子充填エポキシ樹脂の破壊靱性値について、粒径の効果を明らかにして、マイクロメカニクスに基づいた数学的解析により複合則として定式化することに成功した。さらに、弾性特性、粘弾性特性などの変形に関する特性は、単に粒子の充填率に依存し、破壊靱性値は粒子充填率および粒径の両方に依存することから、粒径を変えることで破壊靱性値を独立に設計することが可能となることを見出している。しかしながら微粒子化することで硬化前の粘度が著しく増加するために、製造上の問題となることをも指摘している。

そこで本研究では、さらにナノコンポジットの力学的特性の向上のメカニズムを明確にするとともに、硬化前の粘度の増加を抑えつつ、力学的特性を向上させるための方策として、母材樹脂の特性を変えることでナノ粒子の充填が及ぼす複合材料の力学的特性への影響を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロサイズからナノサイズのシリカ粒子を充填したエポキシ樹脂複合材料を対象として、充填粒子と母材樹脂の内部構造との干渉効果がそれらの複合材料の変形、強度および破壊特性に及ぼす影響を明らかにして、干渉効果がそれぞれの特性の相互の関係にどのように関与するのかを明確にすることで、変形特性・強度特性・破壊特性を独立に設計を可能とする新たな材料設計の手法を提案することを目的とする。さらに最近、優れた衝撃特性も要求されることから、高ひずみ速度下での母材樹脂と粒子の干渉効果が及ぼす影響についても考察する。

3. 研究の方法

図 1(b)のように通常のエポキシ樹脂硬化においては、主剤と硬化剤を化学量論比により硬化させて樹脂材料を作製する。本研究では図 1(a)のように主剤を過剰に加えて架橋密度の低い、すなわち網目構造の粗い樹脂を作製

した。これに基づいて異なる架橋密度の複合材料の弾性係数、強度、破壊靱性値を測定し、母材樹脂の架橋構造と充填するナノシリカ粒子との干渉効果を考察した。

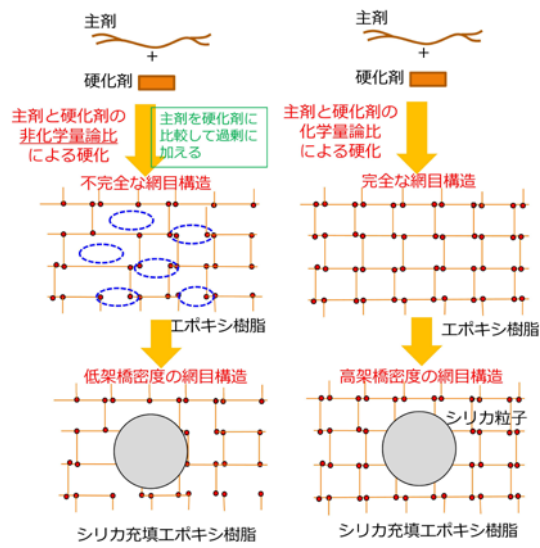


図 1 架橋構造の異なるエポキシ樹脂複合材料

使用する材料は、主剤として Diglycidyl ether of bisphenol A type epoxide resin (Asahi Kasei, AER 2603), 硬化剤として Methyl-tetrahydro-phthalic anhydride (New Japan Chemical, RIKACID MH-700), 硬化促進剤として 2,4,6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol (Mitsubishi Chemical, jER BMI12)を使用した。また充填粒子として化学的な表面処理を行わない平均粒径 240 nm の球状ナノシリカ粒子(SO-C1, Tatsumoti)を使用し、粒子の体積充填率 20%とした。

エポキシ樹脂の主剤に対して化学量論比の硬化剤および化学量論比の 3.2 倍までの硬化剤を加えて非化学量論比硬化させたものを母材樹脂として使用した。

最初に各試験片の粘弾性特性の温度依存性を測定した。ゴム領域における貯蔵弾性係数の温度変化から母材樹脂の架橋密度の同定を行い、約 500 から 2750 mol/m³ までの範囲の架橋密度を母材樹脂とする試料を得た。

得られた試料に対して、3 点曲げ試験により、曲げ弾性係数、曲げ強度およびモード I 破壊靱性値を室温の状態で測定を行った。

4. 研究成果

図 2 に母材樹脂の架橋密度と曲げ弾性係数の関係を示す。架橋密度が増加するとわずかに弾性係数が低下するような傾向があるが、母材樹脂と充填粒子の弾性係数と粒子の体積充填率から求められる Lewis-Nielsen の複合則と複合材料の弾性係数はよく一致しており母材樹脂の架橋構造と充填粒子の干渉効果は弾性係数に認められないことがわかる。

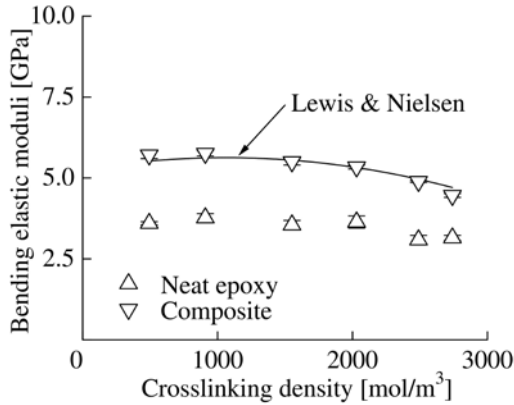


図2 曲げ弾性係数と架橋密度の関係

これに対して図3に示される曲げ強度については、架橋密度が低下するとエポキシ樹脂の強度は低下する。粒子を充填した複合材料では、架橋密度が高いとわずかにエポキシ樹脂よりも高い曲げ強度を示すものの、架橋密度が低いとエポキシ樹脂に比較してかなり小さい曲げ強度を示すことが明らかとなった。

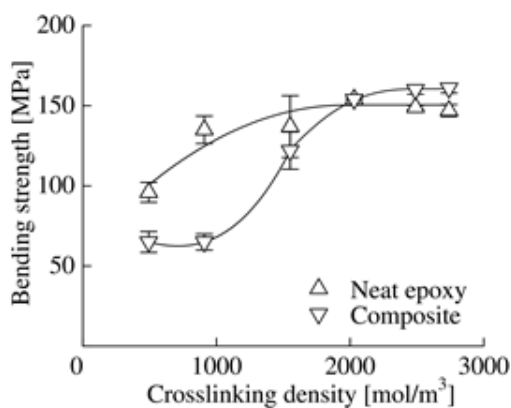


図3 曲げ強度と架橋密度の関係

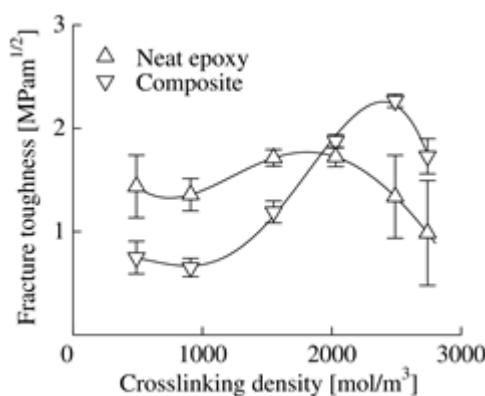


図4 破壊靱性値と架橋密度の関係

また図4の破壊靱性値では架橋密度が高ければエポキシ樹脂の破壊靱性値よりも複合材料はかなり高い値を示し、架橋密度が低ければ強度と同様にエポキシ樹脂よりも低下することが明らかとなった。

そこでナノシリカ粒子充填効果を明らかにするために、次式で示されるエポキシ樹脂の特性値により粒子充填による特性値の増加量を正規化した f_{Nor} により測定結果を整理した。

$$f_{Nor} = \frac{f_{Comp} - f_{Epoxy}}{f_{Epoxy}} \quad (1)$$

ここで、 f はそれぞれの力学的特性を示し、下付添字 $Comp$ および $Epoxy$ はそれぞれ複合材料およびエポキシ樹脂を示す。したがって式(1)が正の値となると粒子充填により材料が強化されたことを示し、負の値となれば粒子が欠陥として特性を低下させることを意味する。式(1)により求められた正規化した特性を図5に示す。なお図2より弾性係数には架橋密度の影響がほとんどないために強度および破壊靱性値のみで結果を整理している。図5より架橋密度が高い、すなわち密な網目構造の場合では強度が向上し、特に破壊靱性値ではその傾向が著しい。しかし架橋密度の低い疎な網目構造では強度および破壊靱性値ともに低下することがわかる。また破壊靱性値および強度とも架橋密度が約 2000 mol/m^3 付近で正負が反転することから、同じ充填粒子と母材樹脂の網目構造の干渉効果が同じであることがわかる。

したがって充填粒子サイズを単にナノサイズのように小さくすれば力学的特性が向上するというわけではなく母材樹脂の網目構造との関係を考慮する必要があることが明らかとなった。よって材料設計するにあたり適切な充填粒子形状が存在することを示唆している。

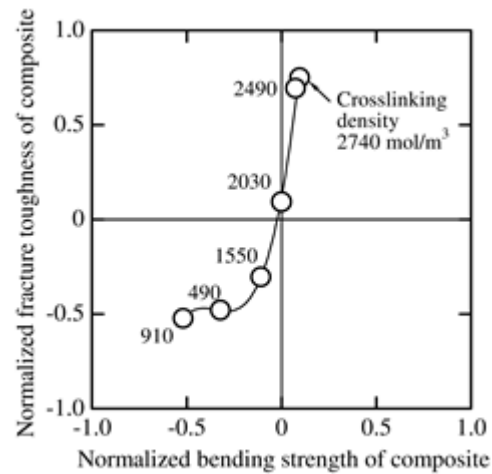


図5 正規化された曲げ強度と破壊靱性値の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Markus Karamoy UMBOH, Tadaharu ADACHI, Tadamasu NEMOTO, Masahiro HIGUCHI, Zoltan MAJOR: Non-Stoichiometric Curing Effect on Fracture Toughness of Nanosilica Particulate-Reinforced Epoxy Composites. Journal of Materials Science. Vol. 49 (2014), pp.7454-7461. 査読有
DOI: 10.1007/s10853-014-8450-6
- ② Tadaharu ADACHI, Kozo OISHI, Masahiro HIGUCHI, Markus Karamoy UMBOH, Zoltan MAJOR: Non-Stoichiometric Curing Effect on Dynamic Mechanical Properties of Bisphenol A-Type Epoxy Resins. Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics Vol.13 (2013) pp.s148-s153. 査読有
DOI: 10.11395/jjsem.13.s148
- ③ Markus Karamoy UMBOH, Tadaharu ADACHI, Kouzo OISHI, Masahiro HIGUCHI, Zoltan MAJOR: Mechanical Properties of Nano-Silica Particulate-Reinforced Epoxy Composites Considered in Terms of Crosslinking Effect in Matrix Resins. Journal of Materials Science, Vol.48 (2013), pp.5148-5156. 査読有
DOI: 10.1007/s10853-014-7300-2
- [学会発表] (計 10 件)
- ① 足立 忠晴, Markus Karamoy UMBOH, 根本 忠将, 樋口 理宏, Zoltan MAJOR: ナノシリカ粒子が及ぼすエポキシ樹脂複合材料の力学的特性への影響. 第 47 回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム, 2016 年 1 月 機械振興会館(東京都港区).
- ② Tadaharu ADACHI: Interaction Effect of Filling Nanoparticle and Matrix Resin on Mechanical Properties of Composite, 2nd International Workshop on Advanced Dynamics and Model Based Control of Structures and Machines, 2015 年 9 月 20 日から 24 日 ウィーン(オーストリア).
- ③ Markus Karamoy UMBOH, Tadaharu ADACHI, Masahiro HIGUCHI, Zoltan MAJOR: Effect of Nano-Silica Particle Addition on Compression Behavior of Non-Stoichiometrically Cured Resin. International International Conference on Environmentally Friendly Civil Engineering Construction and Materials (EFCM2014) 2014 年 11 月 13 日から 14 日 マナドー(インドネシア).
- ④ Tadaharu ADACHI, Kenji FUJII, Zoltan MAJOR: Dynamic Fracture Toughness of Mechanical Properties of Non-Stoichiometrically Cured Epoxy Resin Measured by Double Torsion Test. The Fourth Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), 2014 年 10 月 10 日から 13 日 奈良新公会堂(奈良県奈良市).
- ⑤ Tadaharu ADACHI, Ikuko FURUTA, Takamitsu MATSUI, Tadamasu NEMOTO, Zoltan MAJOR: Mechanical Properties of Non-Stoichiometric Cured Nano-Silica Particles-Filled Epoxy Composites. The Fourth Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), 2014 年 10 月 10 日から 13 日 奈良新公会堂(奈良県奈良市).
- ⑥ 足立 忠晴, 藤井 健二, Zoltan Major: ダブルトーション法によるエポキシ樹脂の動的破壊靱性値の評価. 日本実験力学会 2014 年度年次講演会, 2014 年 8 月 28 日から 30 日 兵庫県立大学(兵庫県姫路市).
- ⑦ 足立 忠晴, Markus Karamoy Umboh, 樋口 理宏, 根本 忠将, Zoltan Major: ナノシリカ粒子充填エポキシ樹脂の力学的特性に及ぼす非化学量論比硬化の影響. 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014 年 7 月 19 日から 21 日 福島大学(福島県福島市).
- ⑧ 足立 忠晴: 非化学量論比で硬化されたエポキシ樹脂およびナノシリカ粒子充填エポキシ樹脂の力学的特性エポキシ樹脂の力学的特性. エポキシ樹脂協会特別講演会, 2013 年 12 月 12 日 ホテルグランドヒル市ヶ谷(東京都新宿区).
- ⑨ 足立 忠晴, Umboh Markus Karamoy, 根本 忠将, 樋口 理宏, Major Zoltan: 非化学量論的硬化されたナノシリカ粒子充填エポキシ樹脂の破壊靱性値および強度. 日本機械学会 M&P2013 第 21 回 機械材料・材料加工技術講演会, 2013 年 11 月 8 日から 10 日 首都大学東京(東京都八王子市).
- ⑩ Markus Karamoy UMBOH, Tadaharu ADACHI, Kozo OISHI, Masahiro HIGUCHI, Zoltan MAJOR: Effect of Non-Stoichiometric Curing on Dynamic Compression Properties of Epoxy Composites Filled with Nano-Silica Particles. 8th International Symposium on Impact Engineering (ISIE2013), 2013 年 9 月 2 日から 6 日 大阪大学 (大阪府吹田市).

〔図書〕(計2件)

- ① 足立 忠晴: 粒子充填複合材料の力学的特性. エレクトロニクス用エポキシ樹脂の特性改良と高機能/複合化技術. (2015) pp.9-14. 技術情報協会.
- ② 足立 忠晴: 粒子充填複合材料の力学的特性. コンポジット材料の混練・コンパウンド技術と分散・界面制御. (2013) pp.81-86. 技術情報協会.

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

足立 忠晴 (ADACHI, Tadaharu)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 20184187