

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03752

研究課題名(和文) エポキシ樹脂の不均質構造の定量化と疲労特性への影響

研究課題名(英文) Quantification of heterogeneity of epoxy structure and fatigue properties

研究代表者

松田 聡 (Matsuda, Satoshi)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40316047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題の目的は、エポキシ樹脂の架橋構造と疲労下限界のミクロな破壊プロセスとの関係を実験的に明らかにし、マクロな疲労き裂伝ば抵抗へ及ぼす影響を知ることである。架橋構造差のあるエポキシ樹脂硬化物を作製し、樹脂および接着構造体の静的・疲労き裂伝ば特性を調べた。樹脂特性・接着特性とともに、不均一性の拡大により疲労抵抗は低下する傾向を示した。種々のエポキシ樹脂硬化物について吸水による粘弾性挙動の変化から不均一構造の可視化を試み、ほぼすべてのエポキシで架橋密度の粗密差があることを明らかとした。吸水させたエポキシ硬化物を観察し、不均一構造の可視化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、エポキシ樹脂の架橋不均一性に着目し、その可視化に成功し、架橋不均一性が疲労き裂伝ば抵抗に影響を及ぼすことを明らかにした。構造用接着剤や繊維強化複合材料では疲労抵抗が重要な特性であり、本結果はミクロな構造を制御することにより疲労抵抗を改善する新たな樹脂組成設計を可能とする。また、今後発展するであろうマテリアルインフォマティクスを用いた材料設計においてもミクロな構造制御という鍵となる要素の端緒を担うものである。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is to clear effect of epoxy network structure on fatigue crack propagation resistance by investigating the relation between network structure and fracture process near the fatigue threshold. First, epoxy materials with different network structure was formed and static and fatigue crack propagation resistance of the bulk epoxy and the adhesive structure was investigated. The enhancement in the inhomogeneity of epoxy network lead to the decrease in the fatigue crack propagation resistance of both bulks and adhesives. Second, It was tried to evaluate the inhomogeneity of network structure by the dynamic mechanical analysis of the epoxy materials with moisture absorption. many types of epoxy-curing agent combination had the inhomogeneous crosslink density. The inhomogeneous structure also could be observed clearly by moisture absorption.

研究分野：高分子材料強度学

キーワード：エポキシ樹脂 不均一構造 動的粘弾性 疲労特性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギーの削減が様々な分野で唱えられており軽量化が一つのキーワードとなっている。特に自動車分野では、既存の鉄鋼部材に代わって軽金属や強化プラスチックの使用が増加している。異種材料との接合技術開発は、2003年から2007年に行われたNEDOのプロジェクト「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発」の中で主要テーマとして取り上げられており、事後評価報告書の中で、「静的な接着強度はクリアできているが、疲労特性の評価はまだ不十分であり、き裂発生と伝ばのメカニズムを精密に検討する必要がある」とされている。また、経済産業省主導のプロジェクトである、新構造材料技術研究組合でもリベット・溶接に代わる新しい異種材料間接合として接着が2017年よりテーマの一つとして取り上げられ、申請者もエポキシ樹脂接着剤の強度や耐久性向上のプロジェクトに参画している。

### 2. 研究の目的

エポキシ樹脂は分子鎖がネットワーク(架橋)構造を形成している高分子材料である。一般的に、ネットワーク構造は均質なものと考えられ、架橋密度は平均値で取り扱われてきた。申請者らのグループはこれまで、分子量制御によりエポキシ樹脂のネットワーク構造の不均一性を積極的に作り出し、力学特性に影響を及ぼすことを明らかにしてきた。この中で、き裂が超低速で進む疲労下限界では、破壊が数十nmサイズの構造周期で生じることがわかり、ネットワーク構造の不均一性と関連することが示唆された。しかしながら、ネットワークの不均一性の評価は原子間力顕微鏡や電子顕微鏡などによる定性的なものであり、不均一性の高いエポキシ樹脂にしか適用できず、マクロなき裂伝ば抵抗、ミクロなレベルの破壊プロセスとネットワークの疎密について議論が十分にできなかった。一方、エポキシ樹脂接着剤の吸水劣化に関する研究の中で、以前の手法では均質なネットワーク構造とみられたエポキシ樹脂でも、吸水させることによりネットワーク構造の不均一性が顕在化することを見出し、これにより不均一性の議論がより詳細に行える可能性が出てきた。本研究では、まず、エポキシ樹脂のネットワーク構造の不均一性を数値化することを試みる。数値化することにより、今まで見えなかったエポキシ樹脂の新たな構造が現れることを期待する。そのネットワーク構造と疲労下限界のミクロな破壊プロセスとの関係を実験的に明らかにし、マクロな疲労き裂伝ば抵抗へ及ぼす影響を知ることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

本研究は、二つの手法を用いて行った。

#### 1) エポキシ樹脂の不均一構造が疲労特性に及ぼす影響

架橋不均一構造が疲労特性に及ぼす影響を明らかにするため、エポキシ樹脂の平均分子量を同じにして分子量分布のみを変えた4種類の組成のエポキシ硬化物を作製し、エポキシ樹脂の架橋不均一性を作り、機械的特性、疲労き裂伝ば特性、接着疲労特性に及ぼす影響を調べた。

#### 2) エポキシ樹脂の架橋不均一性の顕在化

エポキシ樹脂は三次元架橋構造を有する熱硬化性樹脂であり、その優れた力学特性や耐熱性などから航空機構造材や接着剤など現代産業で広く使用されている。エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂の内部構造は均質なネットワーク構造ではなく、架橋密度に疎密差がある不均一な構造であり、力学特性に影響を与えることが報告してきた。本研究では、架橋不均一性の評価のためのより簡便な手法として、吸水後のガラス転移挙動に着目し、吸水後の粘弾性測定からエポキシ樹脂ネットワークの不均一性を検討した。また、原子間力顕微鏡を用いて、不均一構造の観察を行った。

### 4. 研究成果

#### 1) エポキシ樹脂の不均一構造が疲労特性に及ぼす影響

市販のビスフェノール A 型エポキシ樹脂をブレンドし、平均分子量は同じで分子量分布の異なる4種類のエポキシ組成を作製した。図1に使用したビスフェノール A 型エポキシ樹脂の分子量分布を示す。分子量分布の広い順に、 $M_w/M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_w/M_n$  とした。前硬化 150 /3 時間、後硬化 180 /2 時間の条件で硬化させたエポキシの硬化樹脂の貯蔵弾性率  $E'$  および損失正接  $\tan \delta$  の温度変化を図2に示す。組成 1 では 136 に  $\tan \delta$  の単一ピークを有する典型的なエポキシ樹脂の粘弾性挙動を示したが、分子量分布が広がるにつれて低温、高温領域の  $\tan \delta$  が高くなり、ガラス転移の温度領域が広がることがわかった。最も分子量分布の広い組成 4 の  $\tan \delta$  のグラフについて、100 を超える広いガラス転移領域をもつ硬化物の作製に成功した。これは樹脂内部で架橋密度差が大きく、相分離を起こしている可能性を示唆し、組成 4 ほど顕著ではないものの、組成 1 においても分布に広がりがあり、分子量分布が広いほど樹脂内の架橋密度差が大きくなることが明らかとなった。図2の  $\tan \delta$  ピークの半値幅を架橋不均一性の指標とした。

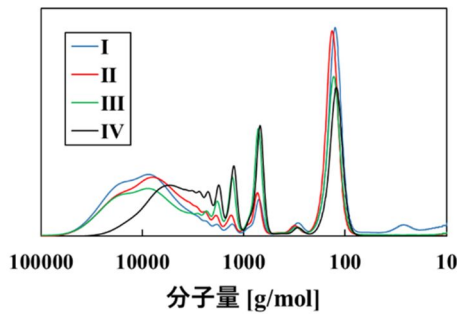


図1 エポキシ樹脂の分子量分布

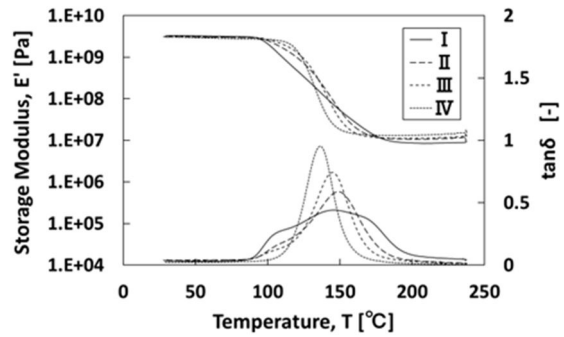


図2 硬化物の粘弾性挙動

硬化樹脂について、静的及び疲労荷重下におけるき裂進展抵抗である、破壊じん性及び疲労き裂伝ば特性を調べた(図3, 4)。曲げ強さ、弾性率は不均質性の影響を受けず、平均的な構造が支配因子であった。破壊じん性値は、不均一性が大きくなるにつれて高くなることがわかった。これに対し、疲労き裂伝ば抵抗は、もっとも破壊じん性値が高かった組成 がもっとも低い疲労き裂伝ば抵抗を示した。不均一性の高い組成 はマイクロメートルサイズで相分離構造をもち、静的荷重下では架橋密度が小さい領域が変形を促進するためき裂伝ば抵抗が高くなり、疲労荷重下では亀裂がき裂伝ば抵抗の低い領域を選択的に進展することがわかり、架橋密度差に由来する局所的な構造が破壊に寄与することを見出した。

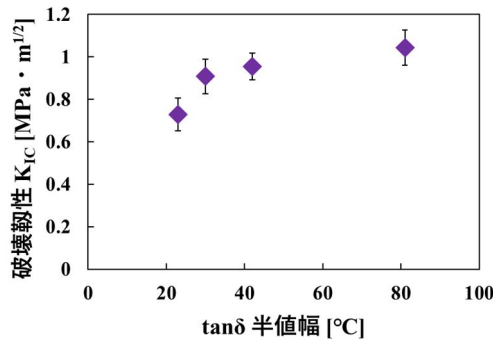


図3 架橋不均質性と破壊じん性の関係

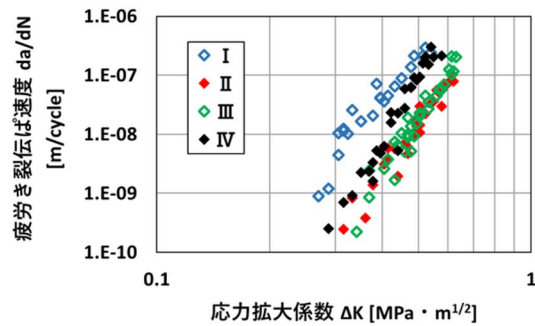


図4 架橋不均一性と疲労き裂伝ば抵抗

被着体には表面に化学エッチング処理を施したアルミニウム(A5052)製の平板を用い引張せん断接着試験片を作製し、静的および疲労接着特性を評価した(図5, 6)。静的な接着強さは不均一性が高くなるにつれてわずかではあるが高くなる傾向を示し、樹脂単体の破壊じん性と同じ傾向を示すことがわかった。接着特性は界面端の応力集中部から破壊することから、同じ傾向を示すと考えられた。これに対し、接着疲労寿命は不均一性が大きくなるほど低下する傾向を示した。組成 がもっとも低い疲労耐性をもつことは共通したが、樹脂単体と接着が必ずしも相関するわけではないことがわかった。接着特性はせん断応力によるき裂伝ばが主破壊機構であること、被着体との密着性が影響することが原因と考えられた。

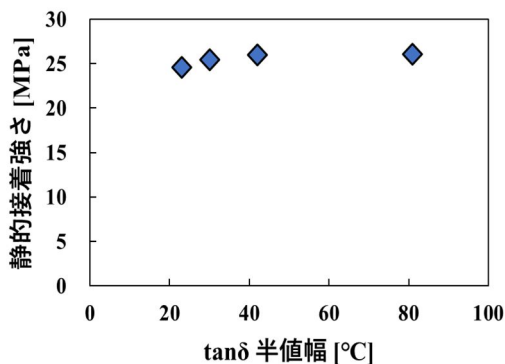


図5 架橋不均一性と静的接着強さ

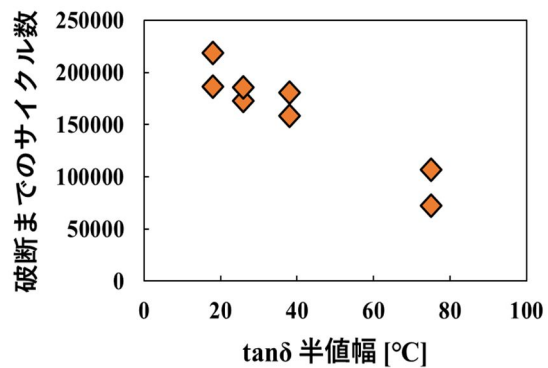


図6 架橋不均一性と接着剤の疲労破断寿命

## 2) エポキシ樹脂の不均一構造の可視化

エポキシ樹脂は、エポキシ主剤と硬化剤の組み合わせからでき、これらを変化させることにより様々なエポキシ樹脂を作製し、吸水による粘弾性挙動の変化を調べた。図7にジシアンジアミドを硬化剤に用いたビスフェノールA型エポキシ硬化物の損失正接  $\tan \delta$  の吸水率による変化を示す。吸水初期からガラス転移温度は低下し、吸水率が2%を超えると二段階のガラス転移挙動がみられるようになった。二段階のガラス転移現象は、架橋密度が著しく高い明確なガラス転移がみられない一部のエポキシ硬化物を除き、ほとんどのエポキシと硬化剤の組み合わせで生じた。これらの結果は、汎用で用いられる多くのエポキシ樹脂には架橋密度の粗密差が本質的に存在していることを示し、また未吸水ではそれらの特性は潜在化していることが明らかとなった。図8に同じエポキシを異なる硬化剤（ジシアンジアミド (Dicy)・ジアミノジフェニルスルホン (DDS)）で硬化させた硬化物の比較を示す。いずれも吸水により二段階のガラス転移を示すが、DDS 硬化物では高温領域のガラス転移は変化しないのに対して、Dicy 硬化物では二つのガラス転移領域ともに未吸水よりも低下しており、硬化剤により疎密以外の架橋構造も異なることが明らかとなった。

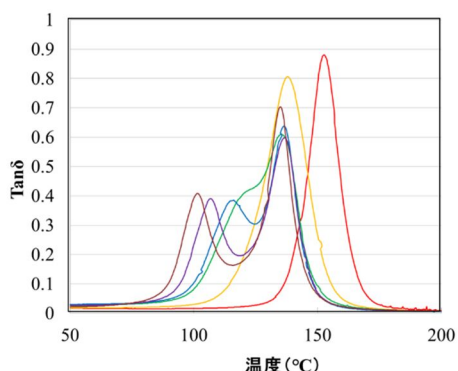


図7 吸水による架橋密度差の顕在化

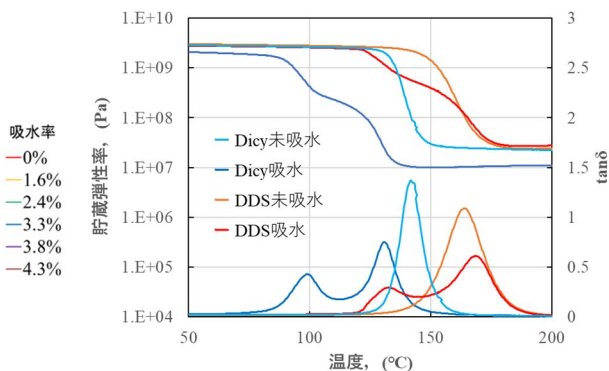


図8 硬化剤の違いによる吸水後粘弾性挙動の違い

次に、硬化剤の影響を取り除くため、エポキシ樹脂同士が反応し硬化剤が架橋構造に含まれないアニオン重合型硬化剤を用いて、エポキシ硬化物の不均一構造の検討を行った。エポキシ主剤としてビスフェノールA型エポキシ、硬化剤には二種類のアニオン重合触媒、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)と2,4,6-トリシジメチルアミノメチルフェノール(DMP)を用いた。エポキシ樹脂は分子量の異なるものが混在しており、分子量の違いが架橋構造差の原因となることが考えられるため、単一の分子量からなるエポキシ樹脂を用いて硬化物を作製した。吸水させ粘弾性挙動を調べた結果、二段のガラス転移領域となり不均一架橋構造の形成は分子量分布ではなく硬化中に形成される不均一な硬化反応にあることが示唆された。二種類の硬化触媒によって形成される不均一構造の違いを調べるために、硬化物の架橋密度が同じとなるようにDGEBAの分子量を調整した。初期の吸水は2E4MZ系のほうが早く、拡散係数はDMP系より20%高くなった。その後、飽和するまで吸水させた結果、平衡吸水率はどちらの系でも2.0%であった。これから架橋構造の異なるエポキシ樹脂硬化物が得られたことを示している。図9に吸水前後の動的粘弾性試験結果を示す。二組成間の平均架橋密度が同じであるにもかかわらず、ガラス転移温度が異なることから、2E4MZ系のほうが内部の高架橋密度領域の連続性が高いことが示唆された。吸水後では、どちらの系も二段のガラス転移領域がみられ、高温側のピーク温度は吸水前のピーク温度とほとんど一致していることから、全体的な可塑化が起こっているのではなく、一部の領域が低温側にシフトしていることがわかった。吸水後の  $\tan \delta$  の半値幅が2E4MZ系のほうが広いことから、内部の架橋密度の疎密差が大きいと考えられる。2E4MZ系のほうが吸水初期の拡散係数が高かったが、DMP系よりも低い架橋密度の領域に水分子が先に拡散したとすると説明できる。架橋密度の疎密差の原因を探るため、単官能の4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルを用いたモデル実験を行った。硬化触媒を用いて反応させ分子量を測定した結果を図10に示す。2E4MZのほうが分子量が高くなり、硬化速度が速いことがわかった。硬化速度が速い場合には短時間で架橋構造が形成されてゲル化し、後硬化により残りのエポキシ基が反応するため疎密差が高くなった可能性が示唆された。

曲げ弾性率、曲げ強さと破壊靱性値を表1に示す。曲げ弾性率は2E4MZ系の方が6%低かった。エポキシ樹脂の硬化時の架橋の進行により密度が増加してから低下することが知られ、2E4MZ系ではDMP系よりも高架橋領域が形成されたためと推測される。また、破壊靱性値は2E4MZ系の方が16%高くなった。一般的に架橋密度が高くなると塑性変形が生じにくく靱性は低くなる。本結果は、2E4MZ系はDMP系よりも架橋の疎密差が大きいため、き裂先端の低架橋密度領域において塑性変形領域を誘起しやすく、き裂進展時のエネルギー消費が大きくなることから説明できる。

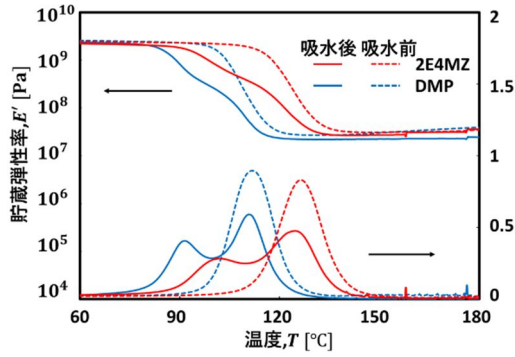


図9 二種類のアニオン重合触媒の比較

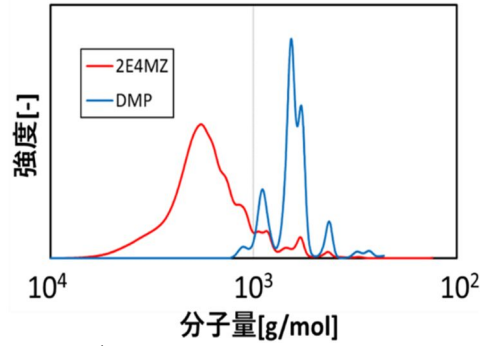


図10 モデル材料による重合触媒の反応率差

表1 硬化剤を変化させたエポキシ硬化物の力学特性

Curing agent	曲げ弾性率 $E$ [GPa]	曲げ強度 $\sigma_B$ [MPa]	破壊じん性値 $K_{IC}$ [MPa·m <sup>0.5</sup> ]
2E4MZ	2.7	128	0.90
DMP	2.9	146	0.77

硬化したエポキシ樹脂の架橋構造を、原子間力顕微鏡を用いて観察した。研磨及びイオンビームエッチングにより表面粗さの異なる試料表面を作成し、観察条件についても検討を行った。未吸水状態では凹凸像、位相差像ともに明確な構造がみられなかった。試料を吸水させて測定を行った結果、凹凸像では大きな差がみられなかったが、位相差像において約 50nm の球状の構造を同定することに成功した(図 11)。本結果は、吸水後の動的粘弾性挙動においてガラス転移が二段階の温度で生じる現象を裏付けるものであり、架橋構造を明らかにすることが可能となった。

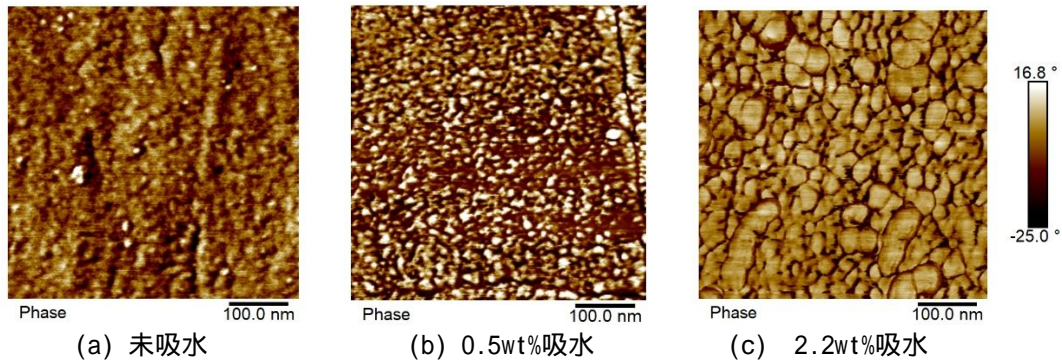


図11 吸水後試料の観察結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 眞鍋碩仁, 松田聡, 柿部剛史, 岸肇
2. 発表標題 アニオン重合触媒硬化エポキシ樹脂の力学特性と架橋不均一性
3. 学会等名 第61回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 米田侑矢, 松田聡, 村岡智裕, 柿部剛史, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ樹脂の分子量分布が接着疲労特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第61回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田聡, 今出陣, 中川貴晴, 下多祐輔, 村岡智裕, 米田侑矢, 柿部剛史, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ樹脂のネットワーク構造と疲労き裂進展特性
3. 学会等名 高温強度・破壊力学合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------