

ゴム強化アクリル樹脂の高靱性発現機構に関する研究

東藤, 貢
九州大学応用力学研究所 : 助手

高橋, 清
九州大学応用力学研究所 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4744034>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 82, pp.145-156, 1997-11. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



ゴム強化アクリル樹脂の高靱性発現機構に関する研究

東 藤 貢* 高 橋 清†

概 要

ゴム強化 PMMA のモード I 破壊靱性試験を行い、臨界エネルギー解放率を測定するとともに、き裂先端部で形成されるダメージゾーンの偏光顕微鏡観察およびダメージゾーン内で発生するマイクロ損傷の透過電子顕微鏡観察を行った。その結果、ゴム強化 PMMA の高靱性はき裂進展に要するエネルギーの増大と解釈でき、高靱化のメカニズムはき裂先端部でのマイクロクレイズ生成に代表されるマイクロ損傷の発生による付加的なエネルギー散逸機構であることがわかった。

Key words: Rubber toughened PMMA, Fracture toughness, Fracture resistance, Damage zone, Craze formation

1. 緒 言

高分子材料は構造・機能材料として様々な用途に使用されているが、その使用範囲が拡大するにつれ、力学的特性などの材料物性に対する要求も高度化している。その一方で、新しい高分子材料を化学的な合成によりつくり出すことは益々困難になりつつあり、既存の材料を複合化することで新規材料を開発し、高度な要求に対応しようとする試みが行われている。そのひとつの例として微細なゴム粒子をブレンドすることで耐衝撃性を向上させたゴム強化樹脂があげられる。1940 年代の耐衝撃性ポリスチレン HIPS や ABS 樹脂の開発に端を発し、現在では多種多様なゴム強化樹脂が開発され、この種の材料における高靱性あるいは耐衝撃性発現のメカニズムの解明を目的とした研究が広く行われている¹⁻³⁾。

最近研究開発が進んでいるゴム強化樹脂のひとつにゴム強化 PMMA がある⁴⁾。透明な高分子材料として知られるアクリル樹脂 (以下 PMMA) は、自動車や航空機などの部品、弱電部品、光学部品、建築用材など多くの用途で幅広く使用されている。しかし、脆性的破壊挙動を示す欠点があり、PMMA の破壊靱性ならびに耐衝撃性を向上されるためゴム粒子をブレンドしたゴム強化 PMMA が開発されている。これまで、破壊靱性や衝撃強度に及ぼすゴム粒子の含有率の影響⁵⁻⁷⁾、粒子サイズの影響⁸⁾、粒子構

*九州大学助手，応用力学研究所

†九州大学教授，応用力学研究所

造の影響⁹⁾などが研究されており、最近では各種顕微鏡を用いてミクロなレベルで高靱化のメカニズムを解明しようとする試みも行われている^{10)~12)}。

本研究では、ゴム粒子の成分および含有率が異なる3種類のゴム強化PMMAのモードI破壊靱性を測定し、モードI破壊抵抗特性の定量的評価を行った。また、き裂先端で形成されるダメージゾーンの偏光顕微鏡観察ならびにダメージゾーン内部の透過電子顕微鏡観察を行い、高靱性発現のメカニズムとしてのダメージゾーン生成の役割について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

研究対象としたゴム強化PMMAはプレス成形により加工され8 wt %のブタジエン系ゴム(外殻のグラフトPMMA層を持ち、2層構造粒子)を含む材料、押し出し成形により加工され重量含有率で20 wt %のブチルアクリレート/スチレン共重合体(3層構造粒子)を含む材料、およびプレス成形により加工された40 wt %のブチルアクリレート/スチレン共重合体(3層構造粒子)を含む材料の3種類である。PMMAマトリックス中に分散するゴム粒子の直径は各材料とも平均約300 nmである。以下、これらの材料をPM 8(press modified, 8 wt %), EM 20(extruded modified, 20 wt %)およびPM 40(press modified, 40 wt %)と略記する。また、未強化PMMAとして、注型成形により加工された分子量 $M_w = 1.6 \times 10^6$ の材料、および押し出し成形により加工された分子量 $M_w = 1.5 \times 10^5$ の材料の2種類を用いた。以下、これらの材料をCU (cast unmodified) およびEU (extruded unmodified) と略記する。

表1に各材料の基本的な力学的および光学的物性を示す。明るさの尺度として用いられる光線透過率(luminous transmittance)は全光線透過量と入射光量の百分比であり、鮮明さの尺度として用いられるくもり値(haze)は散乱光透過率と光線透過率の百分比である。表1より、ゴム粒子をブレンドすることで曲げ強度と曲げ剛性は低下するもののアイゾット衝撃強度は約150%増加していることがわかる。また、光線透過率とくもり値すなわち明るさと鮮明さはわずかに減少する。このように、ゴム粒子

表1 未強化PMMAとゴム強化PMMAの力学的および光学的物性

	CU	EU	PM8	EM20	PM40
Luminous transmittance (%)	93.1	93.1	90	92	90
Haze (%)	0.2	0.2	3-4	1.0	2.0
Flexural strength (GPa)	130	115	70	91	69
Flexural modulus (GPa)	3.3	3.1	2.1	2.6	1.8
Izot impact strength (J/m)	21	16	49	47	59

のブレンドにより衝撃強度を向上させることができるが、PMMA の特徴である透明性がわずかに失われることになる。ところで、3種類のゴム強化PMMAのなかでPM8は最もゴム粒子の含有率が低いが、光線透過率は40wt%のゴムを含むPM40と等しく、くもり価はPM40より高い。このようにブタジエン系ゴムをブレンドすると低含有率で高耐衝撃性が得られるものの透明性は失われる傾向にある。一方、アクリル系ゴム（ブチルアクリレート/スチレン共重合体）をブレンドしたゴム強化PMMAは、透明性に優れるものの高耐衝撃性を得るためには高含有率でゴムをブレンドする必要がある。ブタジエン系ゴムを含むゴム強化PMMAとアクリル系ゴムを含むゴム強化PMMAの透明性の差異は、ゴム粒子とPMMAマトリックスの屈折率の差、および3.1節で述べるゴム粒子のマイクロ構造の違いならびにゴム粒子の分散性などに起因している。

2.2 試験片

モードI破壊靱性試験片としてコンパクトテンション (CT) 試験片を用いた。試験片形状を図1に示す。各材料とも厚さ約5mmの成形板からCT試験片を切り出した。押し出し成形により加工された材料 (EM 20, EU) については方向性を考慮し、押し出し成形方向とき裂進展方向とが一致するようにノッチを機械加工により導入した。未強化PMMAについてはノッチの先端にカッターナイフの刃をあて、垂直に刃をたたくことでき裂を数mm進展させることにより初期き裂を導入した。一方、ゴム強化PMMAでは上述の方法による初期き裂導入は困難であるため、ノッチ先端でカッターナイフの刃を1回だけすべらせることにより初期き裂を導入した。

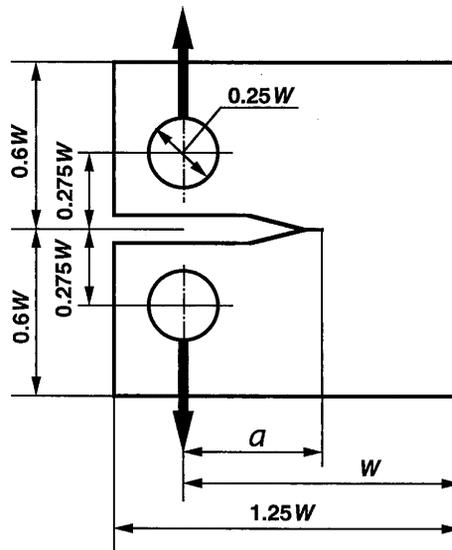


図1 CT試験片形状 ($W=24\text{mm}$, $a/W \approx 0.5$)

2.3 モード I 破壊靱性試験

油圧サーボ式試験を用いて試験速度 0.5 mm/min でモード I 破壊試験を行い、荷重-変位曲線を記録した。モード I 破壊靱性としてモード I 臨界エネルギー解放率を評価した。CT 試験片に対するモード I 臨界エネルギー解放率 G_{Ic} は次式で与えられる¹³⁾。

$$G_{Ic} = \frac{U}{BW\phi(a/W)} \quad (1)$$

$$\phi(x) = \frac{(1.9118 + 19.118x - 2.5122x^2 - 23.226x^3 + 20.54x^4)(1-x)}{(19.118 - 5.0244x - 69.678x^2 + 82.16x^3)(1-x) + 2(1.9118 + 19.118x - 2.5122x^2 - 23.226x^3 + 20.54x^4)}$$

ここで、 B は試験片厚さ、 W は試験片幅、 a はき裂長さ、 ϕ はエネルギー補正係数である。破壊エネルギー U は荷重-変位曲線において臨界点までの曲線下の面積として求めることができる。臨界点の決定は ASTM D 5045-91 a に準じ、図 2 に示すように初期コンプライアンス C を 5% 増加させた直線と荷重-変位曲線が交わる点を臨界点とした。また、エネルギー U は荷重-変位曲線を数値積分することで求めた。

2.4 偏光顕微鏡観察

一般的にゴム強化樹脂では、き裂を有する試験片を負荷した場合、荷重の増加にともないき裂先端部でミクロな損傷が形成される領域 (以後これをダメージゾーンと呼ぶ) が形成される。ゴム強化 PMMA のダメージゾーンの形状に及ぼすゴム成分、ゴム粒子の含有率等の影響を調べるため、き裂先端部の偏光顕微鏡観察を行った。最大荷重点まで負荷し、き裂先端部近傍にダメージゾーンを形成させた CT 試験片のき裂先端部中央より薄片を作製し、偏光顕微鏡でダメージゾーンを観察した。

2.5 電子顕微鏡観察

3 種類のゴム強化 PMMA のミクロ構造を調べるため、各試料からマイクロームを用いて超薄片を作製し、電界放射型走査透過電子顕微鏡 (FE-STEM) で観察を行った。また、ゴム強化 PMMA のダメージゾーン形成の要因となるミクロ損傷を調べるため、破断した試験片の白化した破面下から試料を切り出し、マイクロームを用いて超薄片を作製し透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 ゴム強化 PMMA のミクロ構造

図 3 に 3 種類のゴム強化 PMMA のミクロ構

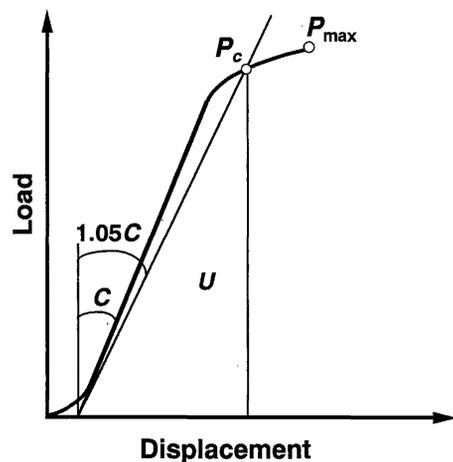


図 2 破壊靱性試験における臨界点の決定法

造の FE-STEM 写真を示す。図 3(a)より、PM 8 に含まれるゴム粒子の構造は、中央部に PMMA 粒子が分散する多胞構造いわゆるサラミ構造と中央部に PMMA コアを持つ単胞構造の 2 種類に大別できる。サラミ構造を成しているゴム粒子の直径は約 600 nm であり、単胞構造を成しているゴム粒子の直径は約 300 nm である。PM 8 にみられるサラミ構造のゴム粒子は大型の粒子を形成しやすく、PMMA の特徴である透明性や表面光沢を損なう欠点を持っている¹⁴⁾。一方、図 3(b)と(c)より、EM 20 と PM 40 に含まれるゴム粒子は、中央部に PMMA コアを持ち外側をゴム状シェルが取り囲むコア・シェル構造を成しており、粒子径約 300 nm のゴム粒子が分散していることがわかる。EM 20 ではゴム粒子はほぼ均一に分散しているが、ゴム粒子の含有率が高い PM 40 では粒子が多少凝集する傾向が認められる (図 6(c)参照)。

3.2 モード I 破壊靱性

表 2 にモード I 破壊靱性試験から得られた各材料の臨界エネルギー解放率 G_{Ic} を示す。ゴム粒子をブレンドすることで PMMA の静的な G_{Ic} 値は 8~9 倍程度に向上されている。3 種類のゴム強化 PMMA の中でも PM 8 が最も破壊靱性が高く、ブタジエン系ゴムをブレンドした場合低含有率でも高靱性が得られることがわかる。一方、EM 20 と PM 40 はほぼ同じ靱性値を示し、ゴム粒子の含有率の影響は見られない。

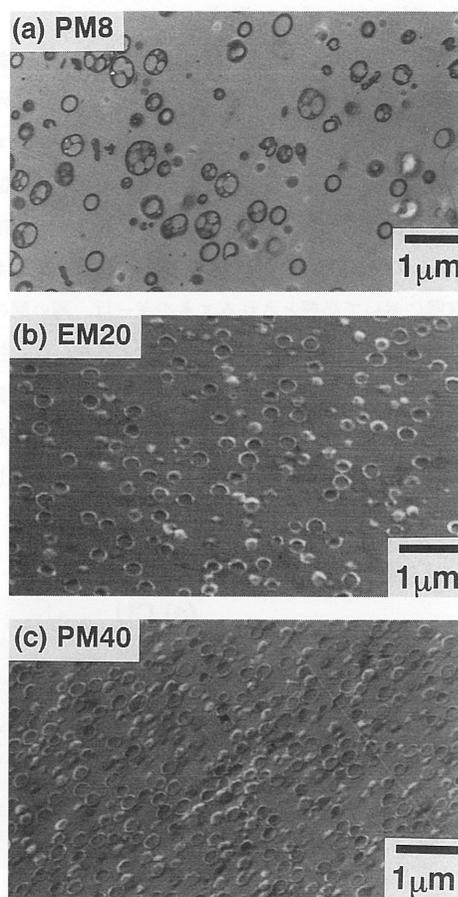


図 3 ゴム強化 PMMA のマイクロ構造 ((a) PM8, (b) ME20, (c) PM40)

表 2 未強化 PMMA とゴム強化 PMMA のモード I 破壊靱性

Material	Rubber content(wt%)	G_{Ic} (kJ/m ²)
CU	—	0.59
EU	—	0.47
PM8	8(B)	4.63
EM20	20(BA/S)	4.22
PM40	40(BA/S)	4.19

BA/S=Butyl Acrylate/Styrene
B=Butadiene

ゴムをブレンドすることによる破壊靱性の向上は、次に示すノッチ先端部でのダメージゾーンの形成と関係していると思われる。

3.3 ダメージゾーン形成

偏光顕微鏡観察より得られた未強化 PMMA のき裂先端部の写真およびゴム強化 PMMA のき裂先端部のダメージゾーンの写真をそれぞれ図 4 と図 5 に示す。図 4 より、未強化 PMMA のき裂の進展においては、き裂周辺部ではダメージゾーンは形成されず、クレイズゾーンに先導されるき裂による破面の形成のみによって生じていると推測される。一方、図 5 に示すように、ゴム強化 PMMA では、き裂進展時に 3 次元的拡がりをもつダメージゾーンの形成を伴うことがわかる。ここで、3 種類のゴム強化 PMMA のダメージゾーンの形状が異なっているのは興味深い。これらの結果より、未強化 PMMA のき裂進展において必要とされるエネルギーは、薄い層のクレイジング及び分子鎖の切断等による破面形成のために必要とするエネルギーのみであるが、ゴム強化 PMMA の場合、破面形成に加え、き裂周辺でのダメージゾーンの生成にもエネルギーが費やされることがわかる。このように、ゴム強化 PMMA は破壊すなわちき裂進展に対して未強化 PMMA よりもより大きなエネルギーを必要とすることが推測される。実際、図 5 に示すように、最も高い靱性値を示した PM 8 が最も広範囲にわたるダメージゾーンを形成している。

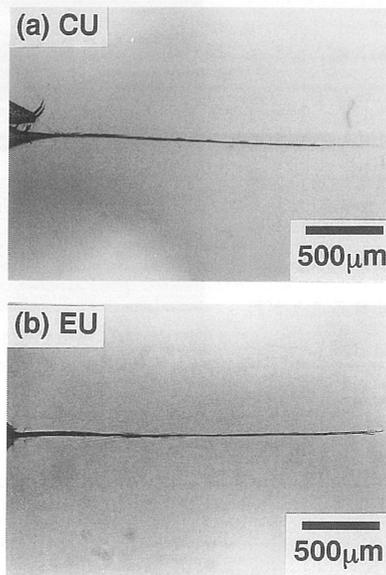


図 4 未強化 PMMA のき裂先端部の偏光顕微鏡写真

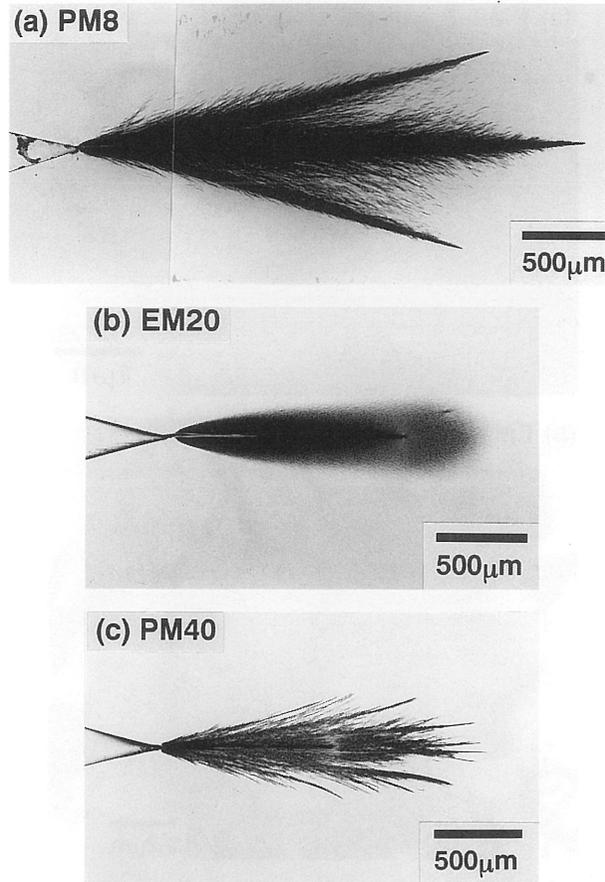


図5 ゴム強化PMMAのダメージゾーンの偏光顕微鏡写真 ((a) PM8, (b) EM20, (c) PM40)

3.4 ミクロ損傷機構

図5に示したダメージゾーンは、PMMAマトリックス中に分散する微小なゴム粒子の存在に起因するミクロな損傷が分布したものと考えることができる。図6に3種類のゴム強化PMMAのダメージゾーン内で観察されたミクロ損傷のTEM写真を示す。各材料とも、ゴム粒子を起点としPMMAマトリックス中に進展したマイクロクレイズの発生を示している。ゴム粒子の含有率が低いPM8(図6(a))は粒子間距離が大きいためマイクロクレイズの進展距離が長くクレイズの幅も最も大きい。一方、EM20(図6(b))とPM40(図6(c))では、PM8に比べると幅が小さいマイクロクレイズが発生しており、粒子間距離が大きいEM20の方がPM40より進展距離が長い。以上のことから、長く幅が大きなマイクロクレイズを生成するPM8が3種類の材料の中で最大のダメージゾーンを形成し、ダメージゾーン形成に要するエネルギー量も最大となることが推測される。EM20とPM40を比較すると、マイクロクレイズの進展距離

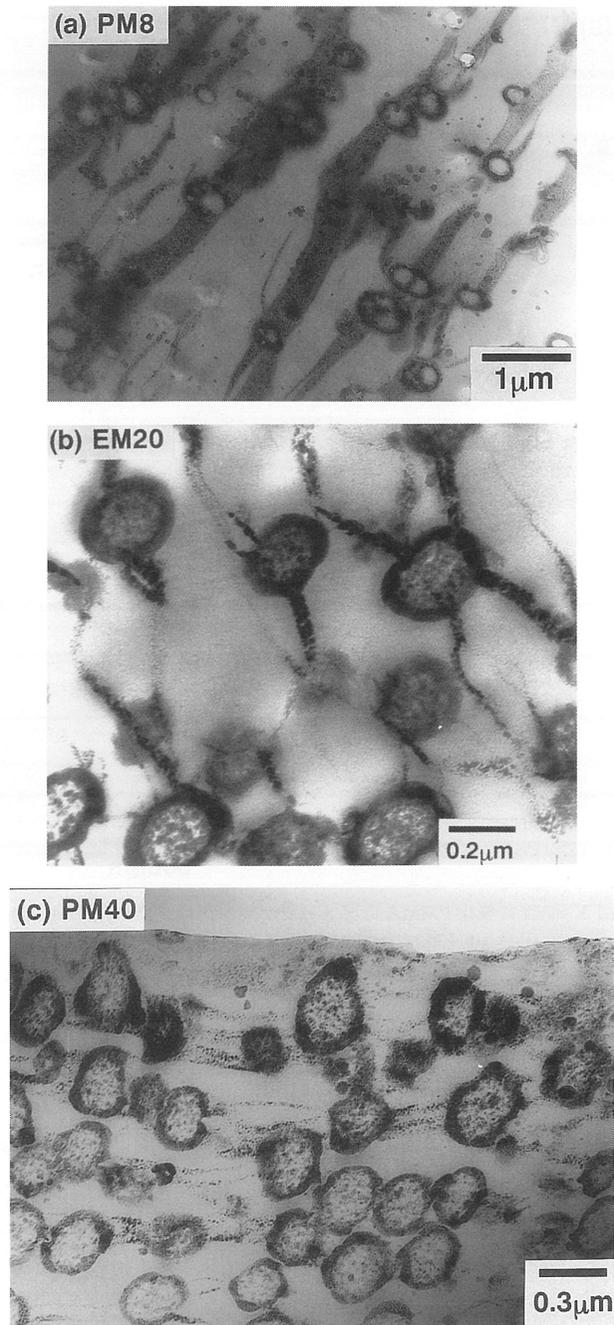


図6 ゴム強化PMMAのき裂先端周辺で発生するマイクロレイズの透過電子顕微鏡写真 ((a) PM8, (b) EM20, (c) PM40)

はEM 20 が大きいですが、より多くのゴム粒子を含むPM 40 がマイクロクレイズの発生密度が高いと考えられ、ダメージゾーン形成に要する総合的なエネルギー量の差は小さいため、両者はほぼ等しい靱性値を示したことが考えられる。これらのマイクロクレイズは、ゴム粒子とPMMA マトリックスの弾性率の差異により生じる粒子周囲での局所的応力集中によって誘発されると考えることができる。PM 8 とEM 20 で見られるマイクロクレイズのサイズの相違は、ブタジエン系ゴムとアクリル系ゴムの弾性率の差による応力集中の度合の差によるものと思われるが詳細は明らかでない。

上述のマイクロクレイズの発生に加え、同種の材料のき裂先端周辺部において、ゴム粒子の破損により生じるゴム粒子のキャビテーションの存在も報告されている^{10),12)}。ゴム粒子のキャビテーションが起こる場合、粒子周囲での応力集中が高くなりマイクロクレイズの発生が容易になると思われる。図6からは明らかではないが、本研究で用いた材料においてもゴム粒子のキャビテーションの発生が十分考えられ、キャビテーションの発生により付加的なエネルギー散逸が起こったことが予測される。

次節ではマイクロな損傷発生によるエネルギーの散逸と破壊靱性としてのエネルギー解放率の関係について破壊力学的見地から考察する。

3.5 高靱性発現のメカニズム

図7に示すような外力が作用するき裂を含む材料において、き裂先端部でダメージゾーンが形成されているものとする。材料中をき裂が安定成長するとき、単位厚さ当たりのき裂進展に伴うエネルギー収支は次式で与えられる¹⁵⁾。

$$\frac{dP}{da} - \frac{dU}{da} = \frac{d\Phi}{da} + \frac{dS}{da} \quad (2)$$

ここで、 P は外力が成した仕事、 U は材料内部に蓄えられた弾性エネルギー、 Φ はダメージゾーン形成により散逸するエネルギー、 S はき裂進展に伴う破面の形成に費やされるエネルギー、 a はき裂長さである。破壊力学において(2)式の左辺はエネルギー解放率 G として次のように定義される。

$$G = -\frac{d\Pi}{da} = \frac{d}{da}(P - U) \quad (3)$$

ここで、 Π はポテンシャルエネルギーであり、 $\Pi = U - P$ の関係がある。また、(2)式の右辺は破壊抵抗 R として定義される。

$$R = \frac{d\Phi}{da} + \frac{dS}{da} = \phi + s \quad (4)$$

ここで、 $\phi = d\Phi/da$ 、 $s = dS/da$ である。したがって、(2)、(3)、(4)式より破壊の発生すなわちき裂が進展を開始する条件は次式で与えられる。

$$G_c = R \quad (5)$$

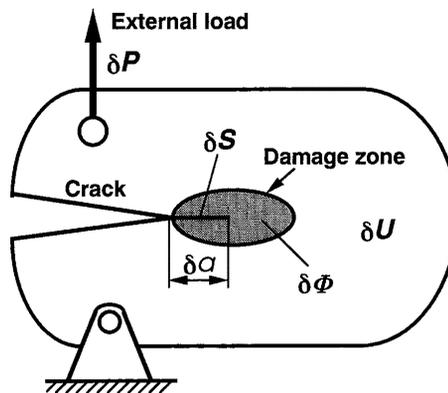


図7 き裂を有しき裂先端でダメージゾーンが形成される材料

ここで、 G_c は破壊発生に対する G の臨界値であり破壊靱性と呼ばれる。

図4に示すように、未強化 PMMA の場合、目視しう程度のダメージゾーンは形成されないため、 $\phi \approx 0$ と近似することができ、(4), (5)式より

$$G_c = s \quad (6)$$

である。ここで、 s に対する寄与としては、き裂先端でのクレイズの生成および分子鎖の切断に要するエネルギー等が考えられる。一方、ゴム強化 PMMA の場合はかなりの程度のダメージゾーン形成を伴うため、(4), (5)式より

$$G_c = \phi + s \quad (7)$$

であり、 s に対する寄与としては未強化 PMMA と同様、き裂先端でのクレイズの生成および分子鎖の切断に要するエネルギーが考えられる。一方、 ϕ に寄与するマイクロ損傷としてはゴム粒子のキャビテーションの発生ならびにゴム粒子周囲でのマイクロクレイズの生成が考えられる。これらのエネルギー散逸機構を図8に模式的に示す。このように、ゴム強化 PMMA における高靱性すなわち高 G_c 値の発現は、き裂周辺でのマイクロ損傷の発生による付加的なエネルギー散逸に強く依存するといえる。すなわち、ゴム強化樹脂の靱性を向上させるためには、効率よくエネルギー散逸機構を働かせ ϕ 値を高めることが重要である。そのためにはブレンドしたゴム粒子の成分、構造、サイズ、含有率、分散性などが重要な因子となると思われ、各因子の影響をさらに明らかにする必要がある。

4. 結 言

ゴム強化 PMMA のモード I 破壊靱性を測定し、破壊に対する抵抗特性を定量的に評価するとともに、

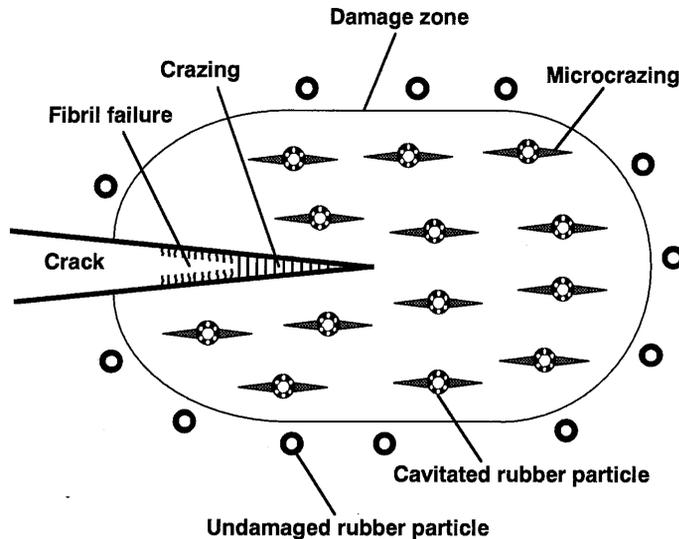


図8 ゴム強化 PMMA のき裂先端部とその周辺でのエネルギー散逸機構

偏光顕微鏡，透過電子顕微鏡等を用いてき裂先端部で発生するマイクロ損傷について調べ，マクロな破壊力学的特性の破壊靱性とマイクロ損傷発生の関係について考察した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) ゴム強化 PMMA における高靱性の発現は，き裂先端部でのマイクロな損傷発生により付加的なエネルギー散逸が起こることによるものである。
- (2) ゴム強化 PMMA における主要なマイクロ損傷は，ゴム粒子周囲での局所的応力集中の結果発生するゴム粒子のキャビテーションとマイクロクレイズであると考えられる。
- (3) ゴム強化 PMMA のき裂先端部で形成されるマイクロ損傷の集合体としてのダメージゾーンの形状は，ゴム粒子の成分や含有率などの影響を受ける。

謝 辞

この研究には文部省科学研究費（平成7年度国際学術共同研究 No.07044160）の一部が用いられている。透過電子顕微鏡観察にはオーストラリア国立大学の P.Y. B. Jar 氏，スイス工科大学の Ph. Beguelin 氏の助力を得た。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Bucknall, C. B.: *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers Ltd, London, 1977.
- 2) Riew, C. K. and Kinloch, A. J., Eds.: *Toughened Plastics I*, Advances in Chemistry Series 233, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
- 3) Arends, C. B., Ed: *Polymer Toughening*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- 4) 森谷雅彦：最近の耐衝撃性メタクリル樹脂，高分子加工，34 巻5号，1985，24-29.
- 5) Shah, N.: *Effect of modified concentration on the fracture behaviour of rubber-modified PMMA*, J. Mater. Sci., Vol. 23, 1988, pp. 3623-3629.
- 6) Gloaguen, J. M., Steer, P., Gaillard, P., Wrotecki, C. and Lefebvre, J. M.: *Plasticity and fracture initiation in rubber-toughened poly (methyl methacrylate)*, Poly. Eng. Sci., Vol. 33, No. 12, 1993. pp. 748-753.
- 7) Gloaguen, J. M., Lefebvre, J. M. and Wrotecki, C.: *Critical energy for crack initiation in rubber-toughened poly (methyl methacrylate)*, Polymer, Vol. 34, No. 2, 1993, pp. 443-445.
- 8) Wrotecki, C., Heim, P. and Gaillard, P.: *Rubber toughening of poly (methyl methacrylate). Part I: effect of the size and hard layer composition of the rubber particles*, Poly. Eng. Sci., Vol. 31, No. 4, 1991, pp. 213-222.
- 9) Lovell, P. A., McDonald, J., Saunders, D. E. J., Sherratt, M. N. and Young, R. J.: *Effects on the properties of rubber-toughened poly (methyl methacrylate)*, Toughened Plastics I, Advances in Chemistry Series 233, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, pp. 61-77.
- 10) Lovell, P. A., Ryan, A. J., Sherratt, M. N. and Young, R. J.: *Deformation micromechanics in rubber-toughened acrylic polymers*, Proc. of 9th Int. Conf. on Deformation, Yield and Fracture of

Polymers, 1994, pp. 3/1-3/4.

- 11) Plummer, C. J. G., Beguelin, Ph. and Kausch, H.-H.: *On the influence of particle morphology on microdeformation in rubber modified poly (methyl methacrylate)*, Polymer, Vol. 37, No. 1, 1996, pp. 7-10.
- 12) Kausch, H. H., Beguelin, Ph., Lu, A., Plummer, Ch., Fond, Ch. and Schirrer, R.: *Failure of multiphase polymeric materials*, Proc. of the 9 th Inter. Conf. on Fracture, Vol. 6, 1997, pp. 2835-2844.
- 13) ASTM D5045-91a: *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*.
- 14) 加藤安之, 湯山正宏, 森谷雅彦, 松浦秀昭: 耐衝撃性メタクリル樹脂スミベックス-B[®] HT およびスミベックス[®] HT, 住友化学 1984-II, 1984, 62-69.
- 15) Tohdoh, M., Chaturvedi, S. K. and Sierakowski, R. L.: *Mode I fracture modeling of elastomer-toughened polymers*, Int. J. Fracture, Vol. 75, No. 4, 1996, pp. 285-306.

(平成9年6月30日 受理)