

エポキシ樹脂/PES/NBR 3成分系ブレンドの構造と物性*

西谷要介** 関口 勇*** 堀内 伸**** 北野 武*****

Morphology and Physical Properties Study on Ternary Blends of Epoxy,
Poly (ether sulfone) and Acrylonitrile Butadiene Rubber

by

Yosuke NISHITANI,

(Engineering Research Department, Engineering Office, NOK Corporation, Tsukuba, Ibaragi)

Isamu SEKIGUCHI,

(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kogakuin University, Shinjuku, Tokyo)

Shin HORIUCHI

(Research Center of Macromolecular Technology, National Institute of Advanced Science and Technology,
AIST Tokyo Waterfront, Tokyo)

and Takeshi KITANO

(Research Center of Macromolecular Technology, National Institute of Advanced Science and Technology,
AIST Tsukuba Central 5, Ibaragi)

In order to modify the toughness of epoxy resin, the blending method of multi polymer components was investigated. An epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A was modified with poly(ether sulfone)(PES) and poly (acrylonitrile-co-butadiene) rubber (NBR) and then cured with 4,4'-diaminodipheylsulfone. Morphology, dynamic mechanical properties, bending properties and fracture toughness of this ternary blend of were evaluated. Depending on the composition of PES and NBR, two distinct morphological states were observed, and the fracture behaviour varied from brittle to ductile with the change of morphology. From the morphology observation by various microscopes, the ternary blends that showed ductile behaviour have phase-inverted morphology in which the NBR-rich phase forms a continuous matrix, the epoxy-rich phase forms particles and the PES-rich phase also forms particles around the epoxy particles. Even at low loading level of PES and NBR which shows phase inversion, the storage modulus and Tg by dynamic mechanical analysis were as high as unmodified epoxy resin. And the bending properties were controlled by the loading level of PES and NBR, the kind of terminal functional groups and curing temperature.

(Received June 16, 2003)

キー・ワード：エポキシ樹脂，3成分系ブレンド，モルホロジー，機械的性質

Key Words : Epoxy Resin, Ternary Blends, Morphology, Mechanical Properties

1 緒 言

エポキシ樹脂^{1)~3)}は優れた機械的性質や電気的性質、耐溶性などを有し、コスト的にも適切であるので、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂や土木・建築用接着剤、塗料、電気材料などに工業的に広く用いられている。しかし、エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂であり、剛直で3次元架橋しているため脆いという欠点がある。

以前よりこの欠点を克服するために、様々の方法が検討されてきた。その手法としては、①より剛直な骨格の導入等によるエポキシ樹脂自身の改良による方法、②エラストマー成分添加により相分離構造を発現させて強靱化する改質方法、③ポリウレタン樹脂を導入してソフトセグメント相を形成させる改質方法、④延性かつ耐熱性を有するエンブレヤスーパエンブレヤ等の熱可塑性樹脂を添加して強靱化する方法、などがある^{3)~8)}。

上記の強靱化手法のうち、最も一般的に確立された手法は②の方法である^{9)~10)}。代表的な例としてはカルボキシル基末端ブタジエンアクリロニトリルゴム (CTBN)¹¹⁾やシリコンゴム分散型¹²⁾である。その概

* 原稿受理 平成15年6月16日

** NOK株式会社技術本部技術研究部 茨城県つくば市和台

*** 工学院大学工学部機械工学科 東京都新宿区西新宿

**** 産業技術総合研究所高分子基盤技術研究センター 東京都江東区青海

***** 産業技術総合研究所高分子基盤技術研究センター 茨城県つくば市東

要はエポキシ樹脂中に添加したエラストマー成分が相分離を起こし、エラストマー成分が球状にエポキシ樹脂に分散する海島構造を有する構造をとる。そのため、ゴム粒子が応力集中体になり、大きな剪断力が作用して粒子周辺に剪断変形が起き、剪断バンドが形成され、マトリックス樹脂が塑性変形して破壊エネルギーを吸収することによるものである。しかし、このようなエラストマー成分による手法では、硬化剤の種類や硬化条件によって分離したエラストマー相の大きさやその分布が変化するので、その硬化物の物性が左右し、また硬化物のガラス転移温度 (T_g) が著しく低下してしまうなどの欠点がある。それらの欠点を補うために、 T_g の高い硬化剤を用いるなどの方法がとられているが、あまり有効ではないことが明らかになってきた。そのため、元々高い耐熱性を有し、かつ強靱な材料であるエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックなどの熱可塑性樹脂を用いた改質方法も近年積極的に用いられている手法である。熱可塑性樹脂による改質は自身のもつ特性を生かし、エポキシ樹脂本来の物性以上のものを生み出す可能性がある。その代表的な例としてポリエーテルスルホン (PES)^{13)~14)} やポリエーテルイミド (PEI)^{15)~16)}、ポリフェニレンオキシド (PPO)¹⁷⁾ などがある。このようなエンブレなどによる改質の場合、未硬化系では均一に溶解しているが、硬化が進むにつれて相分離が起る。また、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂に比べて、添加するエンブレは流動性が低いので、エポキシ樹脂相が球状になりやすく、添加したエンブレ相が連続相となることが知られている。この相分離構造は改質剤の分子構造や末端基の違いにより海島構造-共連続構造-相逆転構造と変化し、硬化物の物性も変化することが知られている¹⁸⁾。しかし、相分離の制御と物性の相関性が定かではなく、強靱化のメカニズムについても均一相溶系に比べて相分離系の方が靱性は高くなることの他は、あまり明らかにされていないのが実状である。

上記に示した方法にはそれぞれ一長一短があり、これらの長所だけを取り出し、更に新しい物性を発現することを目的としてエンブレ/エンブレ、エンブレ/エラストマーの組み合わせによる多成分ブレンド系による改質方法が考えられる。しかし、この方法は最近になって始められたのでいまのところ報告例が少ない。特に、エポキシ樹脂/エラストマー/エンブレの3成分ブレンド系の研究はかなり少ない。この原因は剛直な分子構造の芳香族系熱可塑性樹脂と柔軟な構造をもつゴム (エラストマー) の相溶性が悪く、硬化前から相分離を起こし相乗的な効果が得られにくいためである。今までに PPO/CTBN¹⁹⁾、PS/変性エラストマー²⁰⁾ などの研究例があるが、2成分系に比べてさほど効果が現

れておらず、まだまだ改良の余地があると思われる。

そこで、本報では多成分ブレンド系によるエポキシ樹脂の強靱化を目的とし、耐熱性の優れた非晶性のスーパーエンブレであるポリエーテルスルホンおよびエラストマー成分であるアクリロニトリルブタジエンゴムを用いた3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) の構造と物性について検討した結果を報告する。特に、3成分ブレンドによる構造の変化およびその構造変化に伴う弾性率や破壊靱性などの機械的性質との相関性の検討を中心に行ったものである。

2 実験

2.1 試料

本研究で用いたエポキシ樹脂はビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート828, 油化シェルエポキシ株式会社 (現ジャパンエポキシレジン株式会社) 製, エポキシ当量189g/mol) であり、硬化剤としては4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS, 東京化成株式会社製) を用いた。ブレンドに用いた材料は、熱可塑性樹脂としてポリエーテルスルホン (PES, Victrex5003P (末端基 Cl-OH), ICI 製) を、エラストマーとしてアクリロニトリルブタジエン (NBR, JSR N220S, JSR 株式会社製, アクリロニトリル含有量41%) を用いた。ただし、PES については Victrex5003P (末端基 Cl-OH)

Table I List of the composition of the components of ternary blend samples employed.

Note : EPOXY and DDS in wt.%, PPS and NBR in phr.

Code	EPOXY	DDS	PES	NBR
EPOXY	80	20	0	0
N5	80	20	0	5
N10	80	20	0	10
N15	80	20	0	15
P5	80	20	5	0
P5N2.5	80	20	5	2.5
P5N3	80	20	5	3
P5N5	80	20	5	5
P5N6	80	20	5	6
P5N7	80	20	5	7
P5N8	80	20	5	8
P5N10	80	20	5	10
P5N15	80	20	5	15
P10	80	20	10	0
P10N5	80	20	10	5
P10N6	80	20	10	6
P10N7	80	20	10	7
P10N10	80	20	10	10
P15N5	80	20	15	5
P15N6	80	20	15	6
P15N10	80	20	15	10
P20N5	80	20	20	5
P20N10	80	20	20	10
P30	80	20	30	0

を標準試料として用いたが、PES 末端基の影響をみるために Victrex4100P (末端基 Cl-Cl) と Victrex 試作品 (末端基 NH₂-NH₂) の2種類の末端基が異なるタイプも使用した。

試料の調整方法は NBR を極性溶剤に溶かした後、その溶液に PES を加え、更にエポキシ樹脂を加えて30分以上攪拌した。この混合溶液を攪拌しながら加熱して余分な極性溶剤を除去し、硬化剤 DDS を適量添加した。これを予熱した型 (100mm×200mm×3mm) に流し込み、真空オーブンをを用い120℃で3時間脱泡し、脱泡終了後180℃、大気圧下で3時間硬化させて試料とした。ただし、各種試料の配合は、エポキシ樹脂100部に対して PES と NBR をそれぞれ0~15部まで変化させて加えたものである。なお、本報で用いた試料の全てのエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂と硬化剤の配合比を80:20とした。本報で製作した試料の記号と配合は Table I に示す。また、上記の試料以外に、硬化温度と硬化時間の違いが構造と物性に及ぼす影響をみるために、硬化温度を120~200℃まで20℃刻みで変化させ、硬化時間を12時間としたものも製作して比較した。

2.2 実験方法

2.2.1 モルホロジーの観察

モルホロジーの観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) および光学顕微鏡 (TOM) を用いた。SEM 観察の試料は液体窒素下の極低温状態において破断して製作し、TOM 観察の試料は室温下においてガラスナイフを用いて薄片を切り出したものを用いた。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた観察も行った。TEM 観察の試料も薄片に切り出し、四酸化オスミウムを用いて染色して観察した。なお、これらの顕微鏡写真による構造観察の他に、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて構造分析を実施した。

2.2.2 動的粘弾性

試料の構造および機械的性質を調べるために、粘弾性スペクトロメーター (DMS110, セイコーインスツルメント製) を用いて動的粘弾性を測定し、貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' および $\tan \delta (=E''/E')$ の温度分散を求めた。試料は硬化物から短冊状 (3mm×20mm×3mm) に機械加工にて切り出した。測定は曲げモードで行い、測定条件は周波数 5 Hz、昇温速度は 2℃/min、測定範囲は -100~250℃である。

2.2.3 曲げ特性

JIS K7203に準拠し、万能型材料試験機 (AG10TB, 島津製作所製オートグラフタイプ) を用い、曲げ試験を行った。試料は硬化物から短冊状 (10mm×100mm×3mm, 標点間距離50mm) に切り出し、3点曲げ試験にて実施し、曲げ強さ σ_b および曲げ弾性率 E_b を次式により求めた。

$$\sigma_b = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (1)$$

$$E_b = \frac{Pl^3}{4bh^3\delta} \quad (2)$$

ここで、 P は試験片にかかる荷重、 l は標点間距離、 b は試験片幅、 h は試験片厚みおよび δ は荷重 P 下における試験片のたわみ量である。なお、クロスヘッド速度は 1 mm/min である。

2.2.4 破壊靱性試験

破壊靱性試験^{(21)~(29)}は曲げ試験と同様に万能型材料試験機を使用し、硬化物から短冊状 (10mm×60mm×3mm, スパン間距離50mm) に試料を切り出し、3点曲げ法により実施した。短冊状試料の中央部に機械加工により V 字型ノッチを製作し、さらに剃刀を用いてクラックを付与した。クラック長 a は試験片幅を $W (=10\text{mm})$ として、 $0.4W \leq a < 0.65W$ とした。ただし、本研究での破壊挙動には大別して脆性破壊と延性破壊の2種類があり、それぞれの挙動により解析方法は異なる方法を用いた。詳細は 3.4 に後述するが、脆性破壊を示すときは ASTM D5045 に基づき応力拡大係数 K_{Ic} およびエネルギー解放率 G_{Ic} を、また延性破壊をしめすときは ASTM E813 を参考にして非線形破壊力学により定義された方法である J 積分法により破壊靱性値 J_{Ic} を求めて評価した。

3 実験結果と考察

3.1 モルホロジー観察

硬化物の構造を調べるために SEM, TOM および TEM を用いて観察した。まずは最初にビスフェノール A 型エポキシ樹脂100部に対して NBR を5部のみ添加した2成分系ブレンド (Epoxy/NBR) の SEM 写真を Fig. 1 に示す。この Epoxy/NBR 系では、NBR の添加に伴い相分離が起こり、エポキシ樹脂リッチ相に NBR リッチの球状構造が分散している、典型的な海鳥構造をとることがわかる。図は省略するが、NBR 添加量の増加に伴い構造は変化し徐々に NBR 分散相が連続化していき、NBR を15部添加した系では海鳥構造が逆転する。次に、エポキシ樹脂100部に対して PES を30部のみを添加した2成分系ブレンド (Epoxy/PES) の SEM 写真を Fig. 2 に示す。写真からわかるように明確な相分離構造を示さず、均一なモルホロジーを示す。過去の研究結果によると、エポキシ樹脂/熱可塑性樹脂の2成分ブレンド系では、熱可塑性樹脂の添加量、分子量、化学構造 (骨格および末端基の種類) の変化により、均一な構造や球状分散、共連続構造、逆海鳥構造をとることが知られている。特に、熱可塑性樹脂が20 wt.% 以上の高添加量である場合は、逆海鳥構造をとることが、様々な系で確認されている。しかし、本研究の PES 添加量範囲では、PES 添加量を

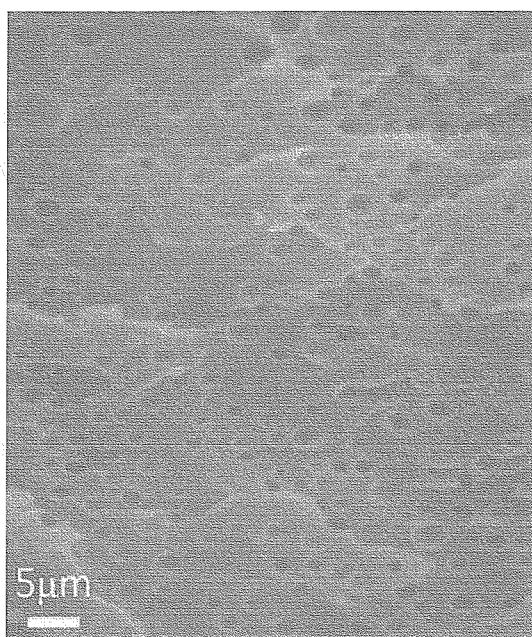


Fig.1 SEM micrograph of 5phr NBR-modified binary epoxy blend.

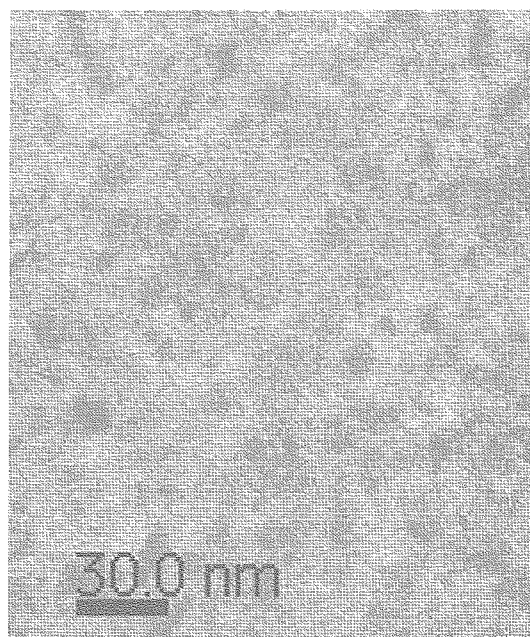
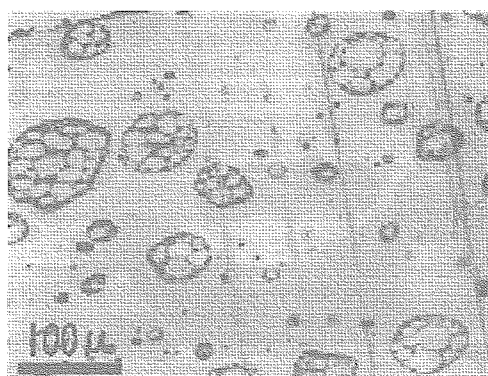
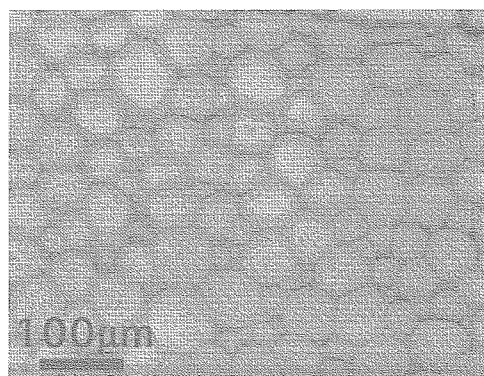


Fig.2 SEM micrograph of 30phr PES-modified binary epoxy blend.



(a) P5N3



(b) P5N5

Fig. 3 SEM micrographs of ternary blends of epoxy, PES and NBR.

変化させても Epoxy/PES は均一な構造を示していた。なお、均一なモルホロジーを示す理由としては、PES がエポキシ樹脂に相溶したためと考えられ、動的粘弾性の測定結果においても $\tan \delta$ のピークが一つしか現れなかった。

エポキシ樹脂に NBR と PES の両者を添加した 3 成分系ブレンド (Epoxy/PES/NBR) の TOM 写真を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) はエポキシ樹脂 100 部に対して PES を 5 部および NBR を 3 部添加した系 (P5N3) であり、Fig. 3(b) は PES および NBR の両者ともに 5 部添加した系 (P5N5) である。前述した 2 成分系に対して、Epoxy/PES/NBR の 3 成分系ブレンドでは Fig. 3 に示すように 2 種類のモルホロジーをとることが確認できる。一つは Fig. 3(a) のように球状構造を示し、かつその球状構造が凝集して分散したモルホロジー、いわゆるサラミ構造をとる系である。その分散しているサラミ構造の形状は数十～百数十 μm 程度である。もう一つは

Fig. 3(b) に示すようにある程度均一で大きな球状構造が一面に存在するモルホロジーを示す系である。ここで 3 成分系の成分比率を考えた場合、球状構造は、PES および NBR は 5 部ずつと少量であることから、この両者が球状構造を有して分散したものと考えるのが難しく、相逆転が起こり、エポキシ樹脂リッチ相が球状をとったものと推定される。すなわち、逆海島構造が現れたものである。この逆海島構造を詳細に観察するために、Fig. 3(b) と同じ系である P5N3 の硬化物を液体窒素下で破断した破断面の SEM 写真を Fig. 4 に示す。写真からわかるように大きな球状構造とその周りの小さな球状構造、さらにそれらを結んでいるバインダーのような構造の 3 種類の相が存在していることがわかる。ちなみに、Fig. 3(b) で一面に観察された大きく均一な球状構造は、その大きさから判断すると、Fig. 4 では大きな球状構造である。更に詳細に観察するために、試料から薄片を切り出し、四酸化オスミウムを用いて

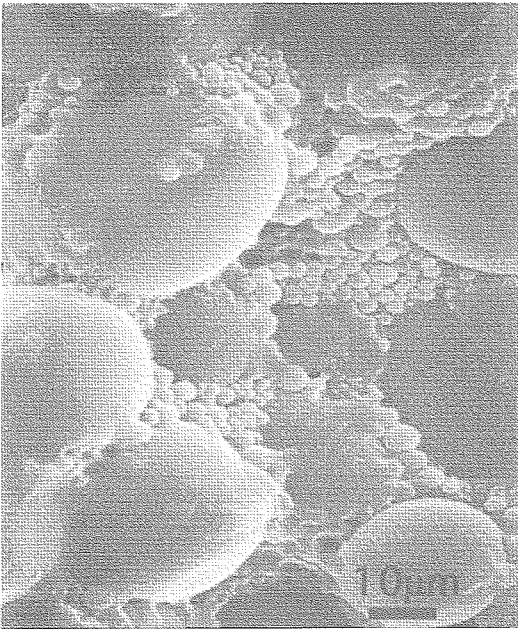


Fig. 4 SEM micrograph of small particles around epoxy-rich particles in fracture surface of P5N5 ternary epoxy blends.

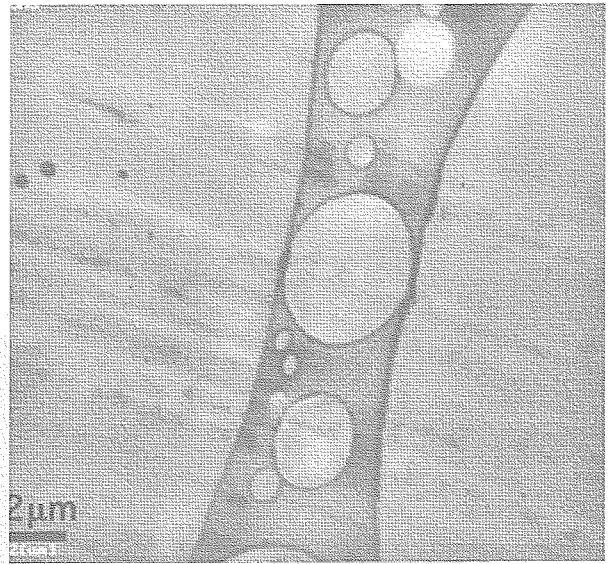
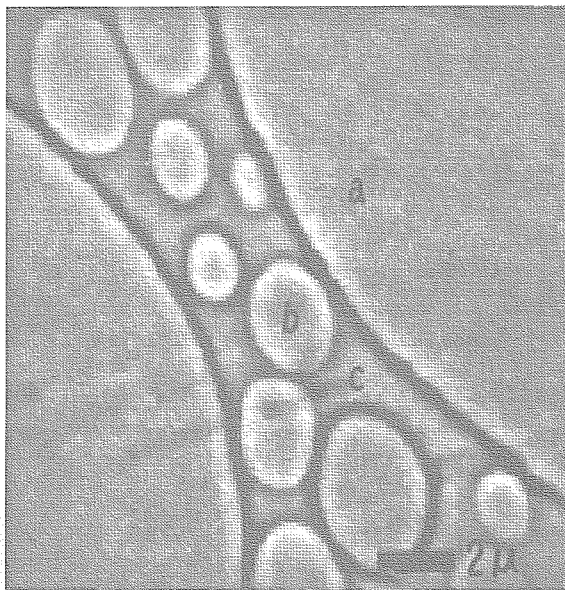
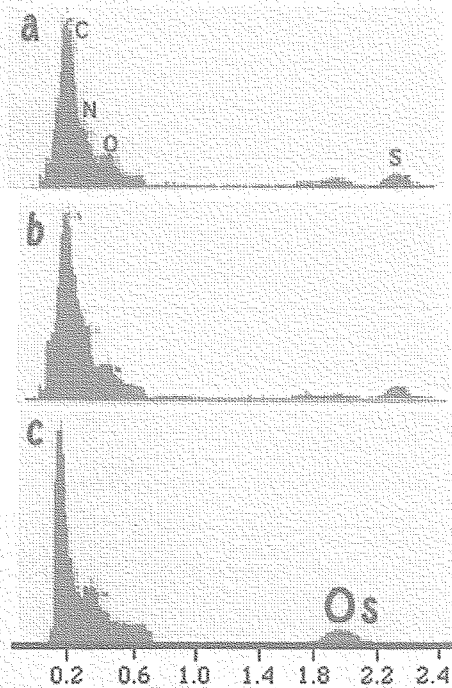


Fig. 5 TEM micrograph of small particles between epoxy-rich particles in fracture surface of P5N5 ternary epoxy blends.



(a) TEM micrograph



(b) EDX spectrums

Fig. 6 TEM micrograph of small particles between epoxy-rich particles in fracture surface of P5N5 ternary epoxy blends and its EDX spectrums.

染色した試料のTEM写真，特に大きな球状構造間の小さな球状構造とバインダーを拡大したものをFig.5に示す。Fig.4よりも明確に3相の存在および形状が確認できる。ここで，各相の組成を分析するためにTEM像で観察された各相について，EDXを用いて分析した結果をFig.6に示す。Fig.6(a)はEDX分析に用いたP5N5のTEM像を，Fig.6(b)にEDXスペクトルを示す。なお，図中に示したようにEDXによる分析

は3箇所行った結果でありそれぞれ，aは大きな球状構造を，bは小さな球状構造を，cは両者を結んだバインダー構造のものである。炭素Cおよび酸素OなどのEDXスペクトルのピークは重なり合っているために組成の定量化は難しいが，それぞれのEDXスペクトルから特徴的な違いをみると，次のことが挙げられる。一つにはaおよびbからは硫黄Sのピークが観察される。この硫黄SのピークはPESおよびエポキ

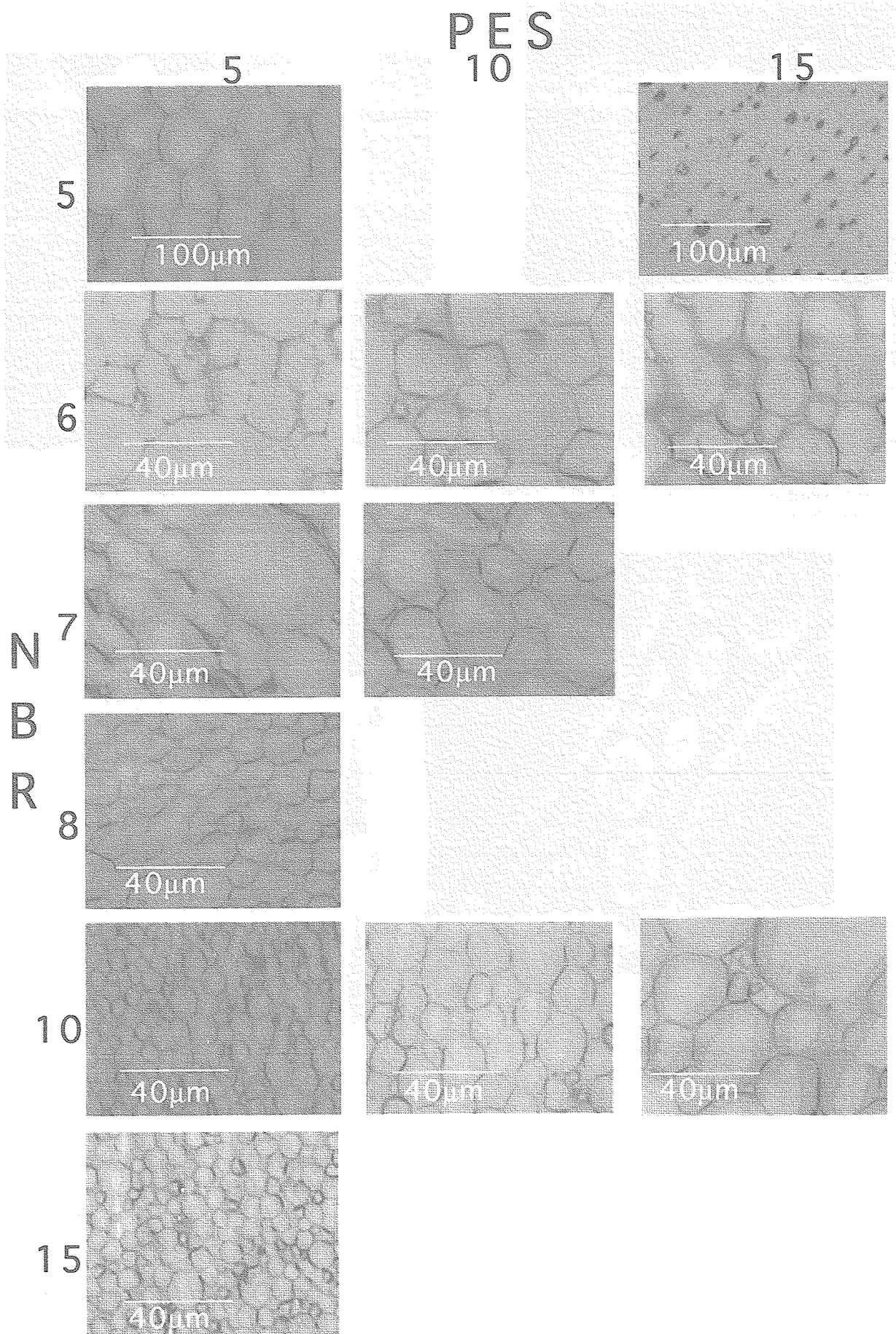


Fig.7 TOM micrographs of the effect of the loading level of PES and NBR on the morphology of PES and NBR modified ternary epoxy blends.

シ樹脂の硬化剤である DDS に含まれているものと思われる。次に、窒素 N のピークが a と比較して b および c の方が大きいことが観察される。これは窒素 N が含まれる NBR の含有が b および c の方が多いことを示したものと考えられる。更に c は硫黄 S のピークが観察されず、オスmium Os のピークが観察される。この Os のピークは TEM 観察時に染色した四酸化オスmium中のオスmiumに由来するものであり、NBR 中に含まれる不飽和結合 (-CH=CH-) を染色したためと考えられる。

したがって、Epoxy/PES/NBR の3成分系ブレンドにおいてサラミ構造以外のモルホロジーは、これまでの各顕微鏡写真によるモルホロジー観察結果および EDX 分析結果をまとめると、一番大きな球状構造 a はエポキシリッチ相であり、a の周辺に存在する比較的小さな球状構造 b は PES リッチ相であり、a と b の球状構造をバインダーのように繋いでいる構造、すなわちマトリックス相 c は NBR リッチ相と考えられる。

つまり、Epoxy/PES/NBR の3成分系ブレンドでは、極少量の PES および MBR の添加ではサラミ構造をとるが、それ以上の添加量では NBR リッチ相がマトリックスとなる相逆転構造が起こることがわかる。これは熱可塑性樹脂である PES およびエラストマー成分である NBR の両者を添加することにより相乗的に誘起されたものである。このような相逆転構造は、これまでも熱可塑性樹脂を多量に添加した場合にも観察されたものである。例えば、エポキシ樹脂/PES、エポキシ樹脂/PEI などである。これらの系は、混合物が LCST 型の相図を持つため硬化過程でスピノーダル分解に起因した共連続相構造を生じ、硬化が進むと界面張力の増加によりエポキシ樹脂相は球状の分離相の形成へと進むが、同時にゲル化が進行しているため、最終的には逆海鳥構造が生じたものである。

エポキシ樹脂/PES において本研究の添加量範囲では、Fig. 2 に示したように、PES 添加量を増加しても均一に相溶するだけで、逆海鳥構造の形成は起こらない。更に PES 添加量を増やせば、共連続構造や逆海鳥構造が発生する可能性はある。しかし、このように多量の熱可塑性樹脂、つまり分子量の大きなポリマーを添加した場合、混合物の粘度は急激に上昇して成形性を低下させたり、エポキシ樹脂が本来持っている耐薬品性などの物性を低下させることが予想され、あまり有効な改質方法であるとは言えない。それに対して、本研究のエポキシ樹脂/PES/NBR の3成分ブレンド系では、PES および NBR の添加量は少量であるから、成形性やエポキシ樹脂が持っている物性をほとんど低下させず、またエラストマー添加による耐熱性の低下を抑えつつ、ゴムの性質の付与による強靱化（延性破壊）が可能と考える。

次にこのようなエポキシ樹脂/PES/NBR 3成分系ブレンド系において、Fig. 6 中の a にあたるエポキシ樹脂リッチ相の形状に及ぼす影響について検討した。まずは PES および NBR 添加量の影響である。エポキシ樹脂を100部に固定し、PES 添加量を横方向に、NBR 添加量を縦方向に変化させた場合の TOM 写真を Fig. 7 に示す。一番左端の列は PES 添加量を5部に固定したものであるが、一番上の NBR を5部添加した P5N3 ではすでに逆海鳥構造が形成されている。これよりも NBR 添加量が少ない場合は、Fig. 3(a) (P5N3) に示したように、逆海鳥構造は形成せず、添加した NBR をドメインとするサラミ構造をとり、エポキシ樹脂リッチ相はマトリックス（海相）のままである。P5N3 の一つ下は P5N6 であるが、所々に大きな粒子が存在するものの、エポキシ樹脂リッチ相は小さくなっていることがわかる。更に、NBR 添加量を多くすると (Fig. 7 中で下方向に変化するほど)、エポキシ樹脂リッチ相の粒径は小さくなることわかる。そして、Fig. 7 の真ん中の列は、PES 添加量を10部に固定した場合であるが、P10N5 以下では逆海鳥構造は形成されずに P5N3 のようにサラミ構造を示す。P10N6 以上の NBR 添加量では、逆海鳥構造を形成し、NBR 添加量の増加に伴い、エポキシ樹脂リッチ相の粒径は小さくなる。同様に右端の PES 添加量を15部の系でも同様な傾向である。これら3成分系ブレンドのエポキシ樹脂リッチ相の平均粒径に及ぼす PES および NBR 添加量の影響を Fig. 8 に示す。Fig. 7 からわかるように NBR 添加量の増加に伴いエポキシ樹脂リッチ相の平均粒径は小さくなるとともに、PES 添加量は少ないほど平均粒径が小さいことがわかる。

最後に本報のエポキシ樹脂/PES/NBR 3成分系ブレ

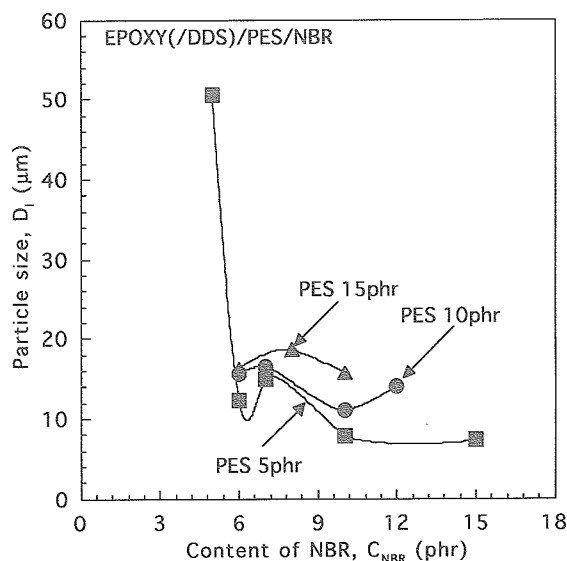


Fig. 8 Relationship between content of NBR and its particle size in epoxy-rich phase for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

Table II Morphological and fracture toughness properties of the modified epoxies.

PES (phr)	NBR (phr)	K1C (MN/m ²)	G1C (kJ/m ²)	J1C (kJ/m ²)	Fracture behaviour	Morphology
0	0	0.73	0.15	0.16	Brittle	Homogeneous
0	5	1	0.38	0.45	Brittle	Particulate
0	10	1.94	1.04	1.12	Brittle	Not be identified
0	15	-	-	1.2	Ductile	Phase inversion
5	0	0.77	0.12	0.13	Brittle	Homogeneous
5	2.5	0.83	0.35	0.37	Brittle	Particulate
5	3	1.16	0.41	0.5	Brittle	Particulate
5	5	-	-	0.48	Ductile	Phase inversion
5	10	-	-	1.15	Ductile	Phase inversion
5	15	-	-	0.72	Ductile	Phase inversion
10	0	0.83	0.15	0.17	Brittle	Homogeneous
10	5	0.75	0.26	0.48	Brittle	Particulate
10	10	-	-	0.65	Ductile	Phase inversion
15	5	0.96	0.29	0.3	Brittle	Particulate
15	10	-	-	1.28	Ductile	Phase inversion
20	5	1.43	0.37	0.42	Brittle	Particulate
20	10	1.11	0.48	0.52	Brittle	Particulate
30	0	0.95	0.25	0.29	Brittle	Homogeneous

ンド系のモルホロジーをまとめたものを Table II 中に示す。

3・2 動的粘弾性

本報のエポキシ樹脂/PES/NBR 3成分系ブレンド系は前節までに述べたように、少ない添加量で相逆転構造を起こす。このような構造を示す系の物性がどのような挙動を示すのか、またガラス転移温度 T_g をはじめとした耐熱性はどの程度なのかは興味深い内容である。本節では、相逆転構造を示す3成分ブレンド系を中心に、動的粘弾性を測定し、貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan \delta$ の温度分散を評価する。まず、エポキシ樹脂に NBR と PES の両者を5部ずつ添加した3成分系ブレンド系 (Epoxy/PES/NBR) P5N3の動的粘弾

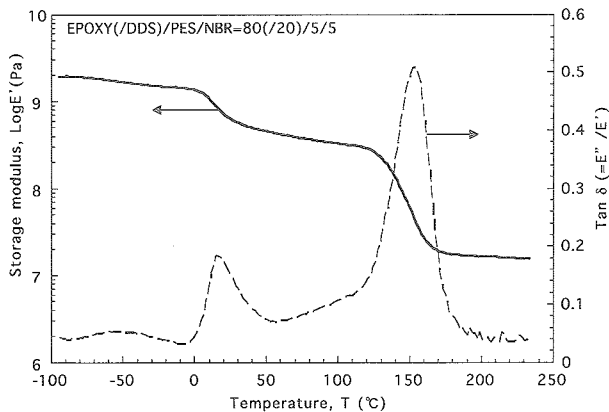
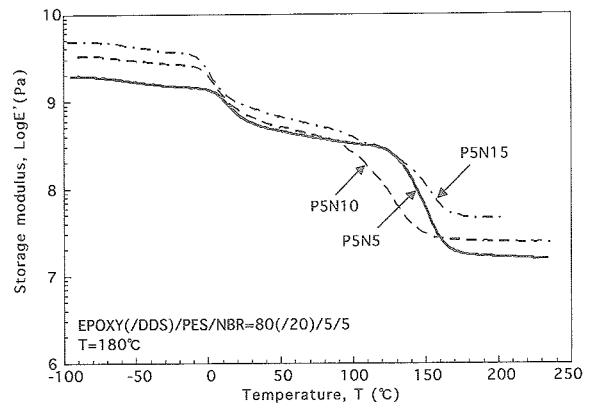
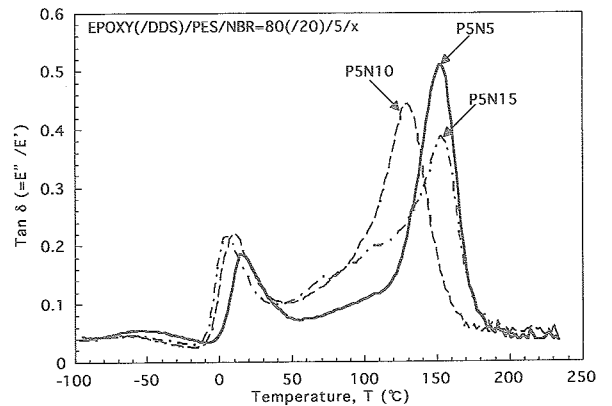


Fig. 9 Typical dynamic mechanical analysis data for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

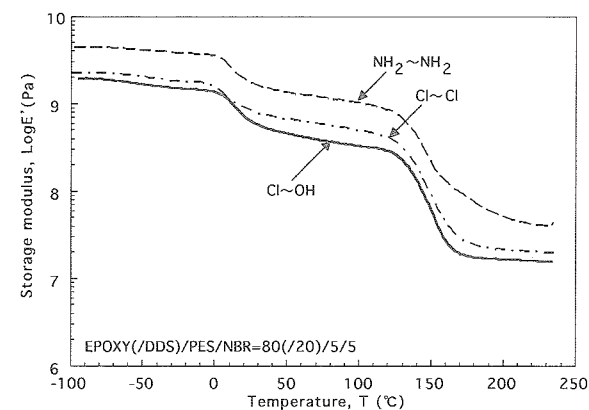


(a) Storage modulus

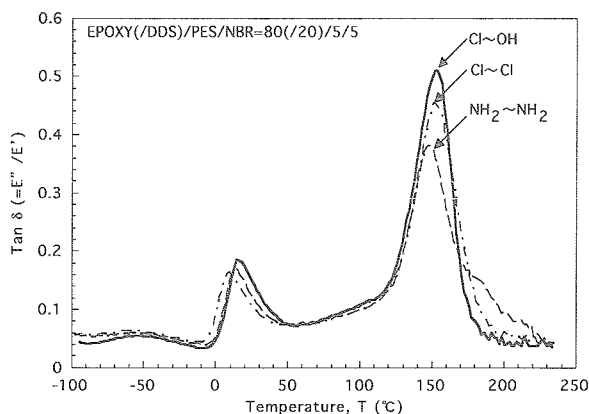


(b) Tan δ

Fig. 10 Influence of the loading level of NBR on dynamic mechanical properties for Epoxy/PES/NBR ternary blends.



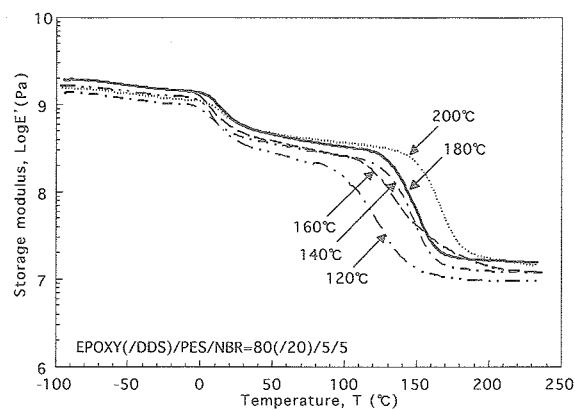
(a) Storage modulus



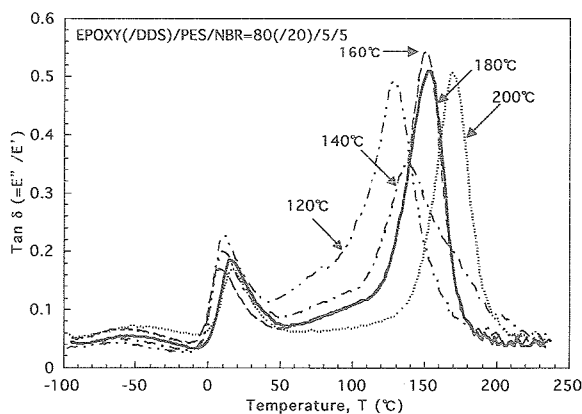
(b) Tan δ

Fig. 11 Influence of the kind of terminal functional groups on dynamic mechanical properties for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

性測定結果を Fig. 9 に示す。図中の実線は貯蔵弾性率 E' を、破線は損失正接 $\tan \delta (=E''/E')$ を示す。 $\tan \delta$ 曲線のピークを境に急激に弾性率が低下することからもわかるようにガラス転移を示しており、 $\tan \delta$ のピーク時の温度をガラス転移温度 T_g であると言える。Fig. 9 に示すようにエポキシ樹脂/PES/NBR 3 成分系ブレンド系において相逆転構造を示す系は $\tan \delta$ のピークは複数個観察される。その内の一つとして 10°C から 20°C 程度の低温側に現れる $\tan \delta$ のピークはマトリックス相である NBR リッチ相 (Fig. 6 中の c) に起因するものである。そのため、この温度を境に貯蔵弾性率 E' もかなり低下していることがわかる。この温度を $T_{g,c}$ と呼ぶことにする。次に、160°C 付近に観測される高温側の $\tan \delta$ のピークは、Fig. 6 の大きな粒子 (a) のエポキシ樹脂リッチ相に起因するものである。このピーク温度を $T_{g,a}$ と呼ぶことにする。また、そのピークの低温側の肩にも小さなピークを観察することができ、これはエポキシ樹脂リッチ相と NBR リッチ相の間にある小さな粒子 (Fig. 6 中の b) に起因するものであり、 $T_{g,b}$ と呼ぶことにする。この 3 種類のピーク温度の中で、系全体の耐熱性を論じる目安となるのは、一番高温側に位置する $T_{g,a}$ である。なぜなら、エポキ



(a) Storage modulus



(b) Tan δ

Fig. 12 Influence of the first stage curing temperature on dynamic mechanical properties for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

シ樹脂は構造材料などに使用されることが多く、外力による変形を抑えるために高い次元で弾性率を維持することが重要なためである。なお、本報に用いたビスフェノール A 型エポキシ樹脂のみについて、同様に動的粘弾性により測定した T_g は 197°C である。如何にエポキシ樹脂のみの T_g を低下させずに、マトリックス相を NBR リッチ相などの延性的なものにするのが重要となる。なぜなら、本報のエポキシ樹脂は構造材料などに使用されるので、外因子 (外力・温度等) による変形を抑えるために弾性率を高い次元で維持する必要があるためである。

次にエポキシ樹脂 100 部に PES 5 部加えたものに対して、NBR を 5 部から 15 部まで変化させた系について、NBR 添加量が動的粘弾性に及ぼす影響を Fig. 10 に示す。Fig. 10 (a) は貯蔵弾性率 E' の温度分散を、Fig. 10 (b) は損失正接 $\tan \delta$ である。NBR 添加量の増加に伴い、全体的に貯蔵弾性率 E' は大きくなる傾向を示す。また $\tan \delta$ の低温側 (0°C ~ 20°C) に存在するゴム相のピーク $T_{g,c}$ は NBR の添加量に伴い低温側にシフトする傾向を示すが、高温側に存在するエポキシ樹脂のピーク $T_{g,a}$ は、NBR 添加量の増加に伴い低温側にシフトするものと予想されていたが、NBR 添加量により複雑な

挙動を示す。Fig. 11に末端基を変更した3種類のPESが動的粘弾性に及ぼす影響を示す。ただし、材料の組成はP5N5 (EPOXY/PES/NBR=100/5/5)である。貯蔵弾性率 E' はPES添加量が少量であるに関わらず、末端基を変更したことにより大きな値をとり、 $\tan \delta$ のピーク温度は低温側のおよび高温側の両者のピークともに高温側へシフトすることがわかる。特に、エポキシ樹脂と反応可能な末端基-NH₂をもつPESの効果大きい。この結果から、PESの添加についてはエポキシ樹脂と反応可能な末端基を持てば、より高性能な材料が生み出される可能性を秘めていることがわかる。次に、Fig. 12に硬化温度(第一次硬化温度 T_{C1})が動的粘弾性に及ぼす影響を示す。 T_{C1} を変更しても低温側領域(10℃付近)ではあまり貯蔵弾性率 E' にその効果は現れないが、高温側になるほど T_{C1} の違いにより影響が強く現れる。それは、 $\tan \delta$ にもいえ、 T_{C1} を高温にすればするほど $\tan \delta$ のピークは高温側へシフトし、耐熱性の低下を抑えることができる。この $\tan \delta$ の高温側ピーク温度と硬化温度の関係についてFig. 13に示す。 T_{C1} の増加に伴い $T_{g,a}$ が単調に増加していることがわかる。

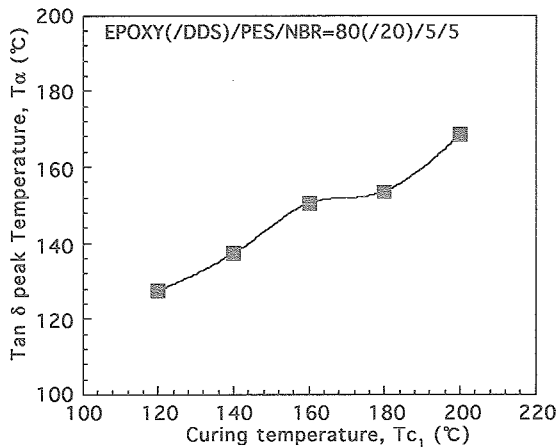


Fig. 13 Relationship between $\tan \delta$ peak temperature and the first stage curing temperature for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

以上のことからわかるように、ブレンドするPESおよびNBRの添加量やその末端基、初期硬化温度などの条件を適切に選択することで、弾性率の低下を抑え、かつゴム相をマトリックスとするような高性能な材料を設計することが可能となる。

3・3 曲げ特性

相逆転構造を示す3成分ブレンド系エポキシ樹脂(EPOXY/PES/NBR)における曲げ特性に及ぼすNBR添加量 C_N 依存性についてFig. 14に示す。Fig. 14(a)は曲げ強さ σ_b 、Fig. 14(b)は曲げ弾性率 E_b である。(a)図に示したPES5部の曲げ強さ σ_b はNBR添加量 C_N が5部から6部にかけて急激に低下する。それ以上添加

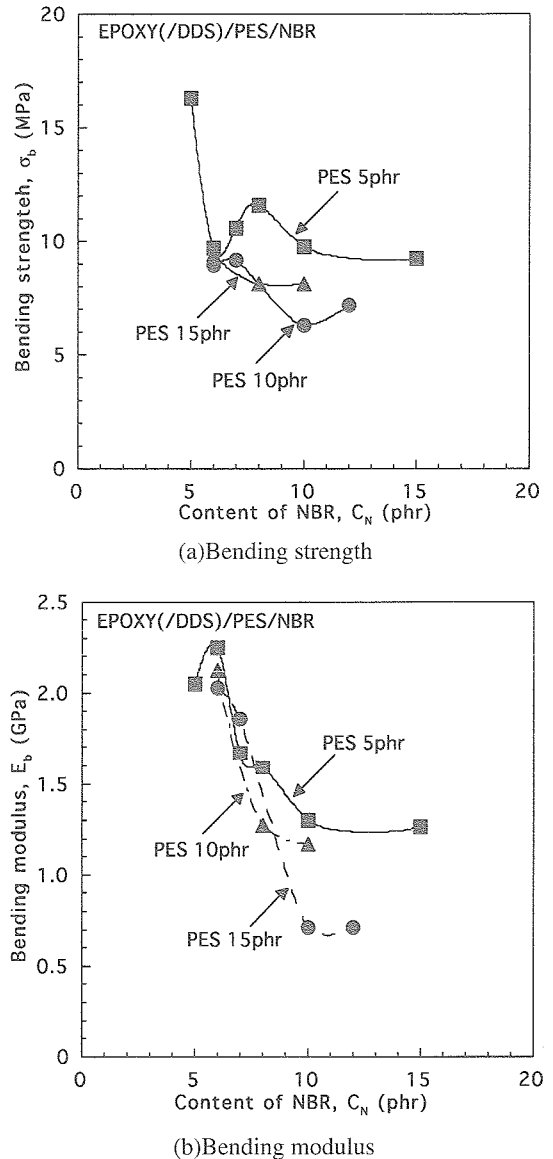


Fig. 14 Influence of the loading level of PES and NBR on bending properties for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

した場合は、若干の増減は認められるものの、あまり大きな変化を示さない。この現象はFig. 8に示したエポキシ樹脂リッチ相の粒径がNBR添加量の増加に伴い変化すると同様な傾向である。また、PES10部およびPES15部においても粒径の大きさの変化と同様に变化する。次に、(b)図の曲げ弾性率は、NBR5部(P5N3)の E_b は小さな値を示し、NBR6部(P5N6)の時にピークをもつように若干異なるが、NBRおよびPESの添加が増加すれば低下を示し、NBR添加量 C_N が10部以上になると一定値を示すようになる。これらのことから、相逆転構造を示す3成分ブレンド系エポキシ樹脂において曲げ特性は硬化物のモルホロジーに影響を受け、特に分散相であるエポキシリッチ相の形状が関連していることがわかる。配合量の少ない成分がマトリックスとなる相逆転構造を示すポリマーアロイにおいて、分散相の弾性的性質が大きく材

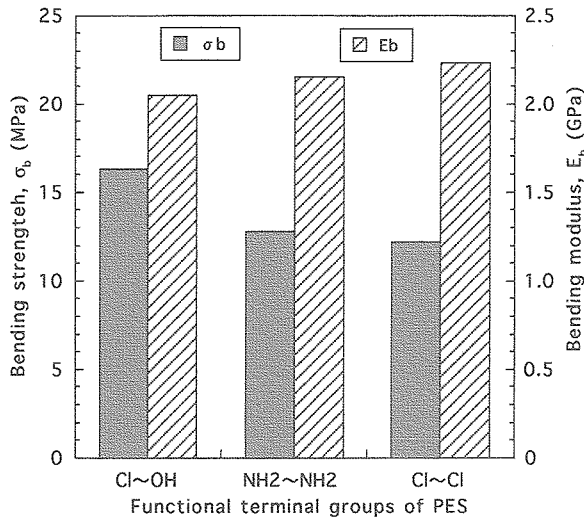


Fig. 15 Influence of the kind of terminal functional groups on bending properties for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

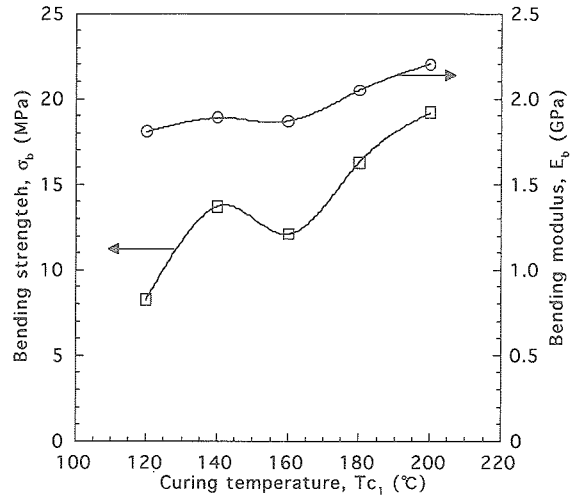


Fig. 16 Influence of the first stage curing temperature on bending properties for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

料の物性に反映される系が見出されているので、モルホロジーの形成を含めてうまく制御できれば、理想的な物性を得られることができる。

次に、曲げ特性に及ぼす PES 末端官能基の種類が及ぼす影響を Fig. 15 に示す。なお、図中の配合は全てエポキシ樹脂100部に対して PES および NBR を 5 部ずつ添加したもの (P5N3) である。末端官能基の種類により曲げ強さ σ_b および曲げ弾性率 E_b は変化し、 σ_b と E_b は相反した傾向を示す。特に、エポキシ樹脂との反応性が期待できる末端基を導入するほど (反応性小 Cl-OH < NH2-NH2 < Cl-Cl 大)、 σ_b は低下し、 E_b は上昇する傾向を示す。この結果から、適切な末端官能基を選択すれば、曲げ特性を制御することも可能なことがわかる。

また、曲げ特性の第 1 次硬化温度 T_{c1} 依存性について Fig. 16 に示す。曲げ強さ σ_b 及び曲げ弾性率 E_b ともに T_{c1} の上昇に伴い増加することがわかる。ちなみに、この傾向もエポキシ樹脂リッチ相の粒径変化と同様である。つまり、硬化条件を適切に選択すれば、系全体としての物性が向上する可能性があることを示している。

以上のように、相逆転構造を示す 3 成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) の曲げ特性は、添加する PES および NBR の添加量、PES 末端官能基および第 1 次硬化温度 T_{c1} により制御することが可能であり、かつその値はモルホロジー (エポキシ樹脂リッチ相の粒径) に影響されることがわかる。

3・4 破壊靱性

3 成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) について強靱性を評価するために、破壊靱性試験^{21)~29)}を行った。ここでいう強靱性とはクラックの発生や成長に対してそれぞれの材料がもっている抵抗

が大きいということである。このような材料は衝撃試験における破壊時の吸収エネルギーも大きく耐衝撃性に富む材料でもあることが知られている。プラスチックの破壊靱性試験は最近になって標準規格が決まったばかりなので、他の物性値に比べてデータが少ないのが現状である。また、破壊靱性は強度との相関性がありみられないことが知られている。つまり、破壊靱性値は強度とは別に独立して測定しなければならない。

本実験の破壊靱性試験は 3 点曲げ試験片を用いた。その 3 点曲げ試験片にあらかじめ機械加工によりノッチを入れ、ノッチ先端部に剃刀により鋭い初期クラックを入れた。そして万能型材料試験機を用いて負荷荷重をかけ、その荷重-変位曲線を記録する。初期クラック先端よりクラックが負荷荷重とともにどのように進行するかによって、破壊挙動は大きく 2 つに分類され

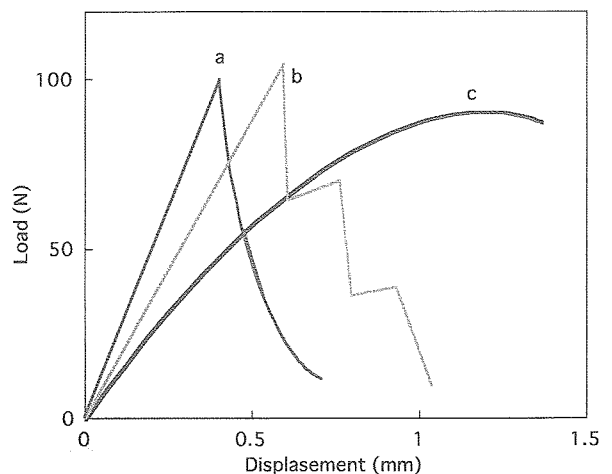


Fig. 17 Typical load-displacement curves of fracture toughness measurements illustrating : a) brittle and unstable crack growth ; b) brittle and unstable crack growth and crack propagation in stick-slip manner ; c) ductile crack growth.

る。Fig. 17に破壊靱性試験によって得られる典型的な荷重-変位曲線を示す。図中aのような破壊挙動を示すのは、破壊までに大きな変形を示さず荷重が最大値を示す点で破壊が一気に進行し、材料が一気に割れることを意味する。bも破壊が始まるまではaと同じ挙動であるが、破壊開始後クラックが段階的に進む場合である。一方、cのような荷重-変位曲線を示す場合は、破壊が一気に進行せず破壊の始まる前に変形し安定的にクラックが進行する。aやbのような破壊の挙動を脆性破壊と呼び、cのような挙動を延性破壊と呼ぶことにする。破壊の仕方が脆性破壊になるか、延性破壊になるかは多数の因子の影響を受けることが予想される。その因子として、材料自身のクレーズと降伏の発生に対する特性値や試験環境温度、試験における荷重とそのかかり方、試験片の形状や寸法などが考えられる。脆性破壊と延性破壊では、破壊靱性値の定義が異なるため、本報では次の2種類の解析法を用いて評価した。まずは、脆性破壊では線形力学に基づいた評価 (ASTM D5045-91) で行った。その場合応力拡大係数 K_{Ic} 、エネルギー解放率 G_{Ic} を以下の式によって求める。

$$K_{Ic} = Y \frac{3PSa^{3/2}}{2BW^2} \quad (3)$$

$$G_{Ic} = \frac{U}{BW\phi} \quad (4)$$

ここで P は最大荷重、 U は荷重-変位曲線に囲まれる面積により求められるエネルギー値であり、 S は3点曲げ試験片のスパン長、 a は初期クラック長、 B は試験片厚さ、 W は試験片幅である。また Y 及び ϕ は試験片の形状に依存する補正係数であり、次式で与えられる。

$$Y = \frac{1.99 - (a/W)(1-a/W) [2.15 - 3.93a/W + 2.7(a/W)^2]}{(1 + 2a/W)(1-a/W)^{3/2}} \quad (5)$$

$$\phi = C \left(\frac{dc}{d(a/W)} \right)^{-1} \quad (6)$$

式3の応力拡大係数 K_{Ic} は材料に生じた亀裂の先端近傍における応力状態を示す唯一のパラメーターであり、 K 値が K_{Ic} よりも値が大きい時に亀裂が生じる。また、式4の G_{Ic} は材料に生じる亀裂の面積が増加する際のポテンシャルエネルギーを示すものである。

このように線形力学に基づいた方法が適用できるのは、脆性破壊のとき、つまり Fig. 17に示すように荷重-変位曲線が直線に近い場合(a)であり、延性破壊のように大きく直線からずれた場合はこの試験の意味を失う。そこで、本報では脆性破壊と延性破壊を次のように定義した。破壊靱性試験における荷重変位曲線において直線 AB によって決められたコンプライアンス

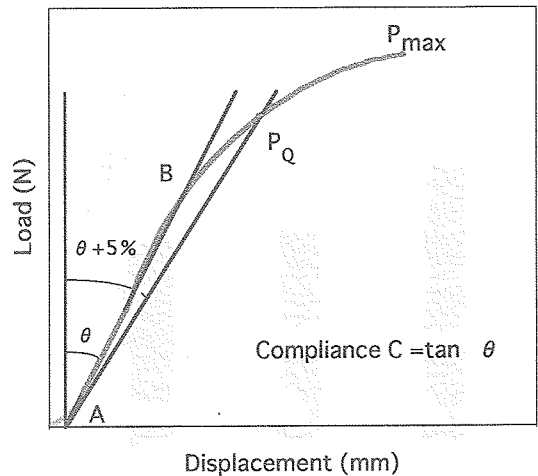


Fig. 18 The method for determination of $P_{5\%}$ and compliance C in fracture toughness test.

C の5%増加した直線と荷重-変位曲線が交わる点の荷重 P_Q として、 $P_{max}/P_Q > 1.1$ のときには線形外として延性破壊と定義する。この定義方法を Fig. 18に示す。非線形破壊力学により定義された破壊靱性値、 J 積分法 (ASTM E813を参考) により評価しなければならない。この方法においても K_{Ic} 、 G_{Ic} を求める時と同じように3点曲げ試験片を用いて評価する。試験方法は、各試験片の最高荷重を示す位置を目安にしてそれぞれ異なる変移点まで負荷して除去する。除去後に試験片を破壊して、クラックの成長した長さを測定する。そしてそれぞれの試験片に関して以下の式により J 値を計算する。

$$J = \frac{2U}{B(W-a)} \quad (7)$$

ここで U は荷重-荷重点変位で囲む面積であり、 B 、 W 、 a は3点曲げ試験片の幅、高さ、初期クラック長さである。 J 値をクラック成長長さ Δa に対してプロットしたものが R 曲線と呼ばれる。この曲線はクラックの長さを Δa だけ成長するのに必要なエネルギーのプロットを意味し、クラック成長に対する材料の抵抗の度合いを意味する。よってこの曲線の値が大きく、傾きが急であるほど強靱であるといえる。延性破壊の場合は材料の破壊が一気に起こらずクラックがゆっくりと成長していく。そのためクラックが成長を始める時点の荷重値を正確に決めることは困難であるが、 R 曲線を $\Delta a = 0$ に外挿した値を J_{Ic} とし破壊開始に必要なエネルギー値として強靱性の比較を行う。また脆性破壊をする材料と延性破壊をする材料との比較のために、脆性破壊を起こす材料の J 値を以下の式により求める。

$$J = \frac{2U_{max}}{B(W-a)} \quad (8)$$

U_{max} は荷重-荷重点変位曲線で囲まれた面積である。脆性破壊の場合は破壊開始前には大きな変形を示さず

クラックの成長もない。このためR曲線は傾きを持たない式で求められる値をもった水平な直線となる。よってこの式を、脆性破壊を起こす材料の破壊開始に要するエネルギー値 (J 値) とすることができる。

以上のことを踏まえて3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) の評価について述べる。EPOXY/NBR 及び EPOXY/PES (相逆転構造を示さないもの) の2成分ブレンド系はエポキシリッチ相がマトリックスとなるモルホロジーを示し、また3成分ブレンド系でも P5N3 及び P10N5 では同様なモルホロジーをとる。この系はマトリックス相であるエポキシ樹脂が支配的であるために、エポキシ樹脂自身が持つ脆性的性質に物性が左右される。つまり、脆性破壊を起こす。しかし、相逆転構造を示す3成分ブレンド系ではマトリックスが NBR リッチ相になるために、NBR のもつゴムの性質が支配的になり、延性破壊を示す。

Fig. 19に破壊靱性値 J_{1c} と変位の関係に及ぼす NBR 依存性を示す。R 曲線の傾きは NBR の増加に伴い立ち上がってくる。破壊靱性値 J_{1c} が大きく、R 曲線の傾きが急になるほど強靱と言えるので、NBR の増加に伴い3成分ブレンド系エポキシ樹脂は強靱化されることがわかる。これはモルホロジーの観察で述べたエポキシリッチ相の粒径の大きさとの関係があると思われる。モルホロジーは NBR の増加に伴い、エポキシリッチ相の平均粒径が小さくなる。NBR の添加量を変化させても NBR 以外の添加量は固定しているので、平均粒径が小さくなればエポキシリッチ相など (海鳥構造で言えば島にあたる部分) の数が増える。それに従い、マトリックス (NBR 相) -エポキシリッチ相間の界面面積が増大する。クラックの成長において、クラック先端部分で塑性変形に先だって発生したクレーズがマトリックス-粒子間界面に沿って回り込みクラック

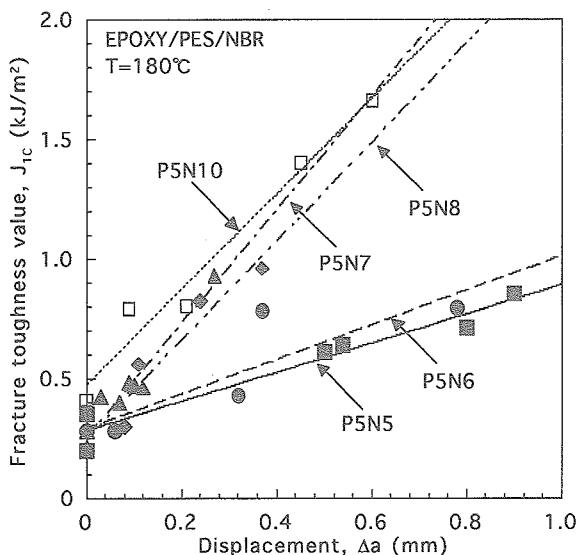


Fig. 19 J-integral curves for Epoxy/PES/NBR ternary blends.

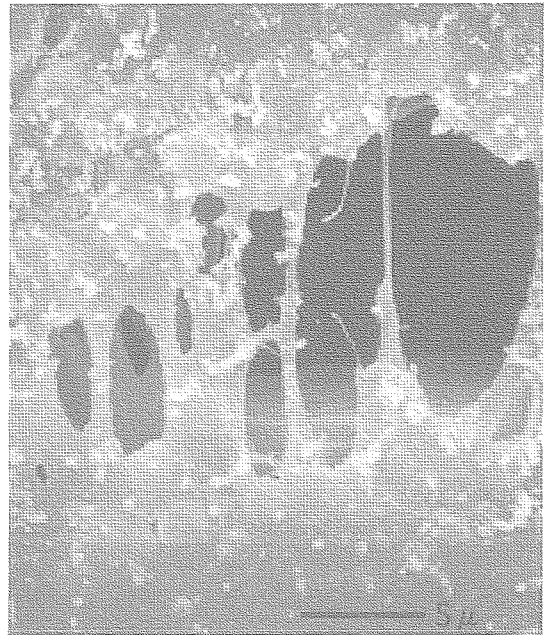


Fig. 20 SEM micrograph showing the deformation at the crack front in three-point bending specimen.

の進行を妨げるので、界面面積が増大すればそれだけクラックの成長がし難くなると考えられる。また、粒子の大きさが小さくなれば NBR 相の大変形がしやすくなるので、NBR 相が大変形することによるエネルギー吸収が大きくなると考えられる。

Fig. 20に延性破壊を示した3成分ブレンド系の破壊靱性試験後のクラック先端部分の SEM 写真を示す。材料がクラック進行方向に垂直な方向に引き伸ばされているのが観察された。更に荷重を加えるにつれてクラック先端周辺に応力白化が観察されたことから、NBR がマトリックスとなるクラック先端で大きな変形を作り塑性変形やクレーズを形成していることが確認できる。つまり、NBR がマトリックスとなると、クラック先端でこのような大きな変形を作るためのエネルギーが大きいため脆性的なクラックの成長が開始しにくく、結果的に破壊靱性が増加していると考えられる。

最後に本実験で求めた3成分系樹脂硬化物の破壊靱性と破壊挙動を Table II にまとめて示す。ただし、脆性破壊を起こす系については式(6)により J 値を求めた。求めた J 値と延性破壊を示す材料の J 値の比較からクラック進行開始に要するエネルギー値は同じレベルであると言える。また、NBR 及び PES の添加量の増加に伴い J 値が増加することがわかる。

以上のことより3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) は延性破壊を示し、モルホロジーの変化に伴い J 値が変化することがわかる。延性破壊を示せば、構造材料などに用いる場合にすぐに全体が破壊してしまうことがなくなるのでとても好ましい。しかし、NBR 相がマトリックス相となると弾性率が

低下する。この相反する性質を如何にうまく制御するかが今後の課題になるだろう。

4 結 言

多成分ブレンド系によるエポキシ樹脂の強靱化を目的とし、耐熱性の優れた非晶性のスーパーエンブラであるポリエーテルスルホンおよびエラストマー成分であるアクリロニトリルブタジエンゴムを用いた3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) の構造と物性について検討した結果、次の知見が得られた。

- (1) エポキシ樹脂にポリエーテルスルホン (PES) およびアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) を添加した3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) は大きく分けて二種類の構造をとり、それぞれの構造に対応した物性を示すことがわかった。
- (2) その一つは、PES および NBR の添加が極めて少量の場合に、エポキシ樹脂と PES の均一構造を示すマトリックス中に NBR の分散相が凝集した海島構造が存在する、いわゆるサラミ構造をとる。このサラミ構造を示す場合は、材料は脆性を示す。
- (3) 一方、PES および NBR の添加量を若干増加した場合は、エラストマー成分である NBR をマトリックス相とし、エポキシ樹脂リッチ相が球状を示し、しかもそのエポキシ樹脂リッチ相の周りに PES リッチの小さな球状の分散相が存在する、いわゆる相逆転構造を示す。このような相逆転構造を示す場合は、材料は延性を示す。
- (4) 上記に示した2種類の構造は、PES および NBR の添加量により制御することが可能である。しかも、相逆転構造を示す構造をとるための添加量は2成分系材料と比較して極めて少量で可能であり、成形性や物性を損なうことが少ない。
- (5) 添加する PES および NBR の添加量やその末端基、第1次硬化温度などの条件を適切に選択することで動的粘弾性における貯蔵弾性率の低下を抑え、かつゴム相をマトリックスとする高性能な材料を設計することが可能となる。しかも、耐熱性の指標となるガラス転移点は未改質のエポキシ樹脂と同等の高い値を示す。
- (6) 相逆転構造を示す3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) の曲げ特性は、添加する PES および NBR の添加量、PES 末端官能基および第1次硬化温度により制御することが可能であり、かつその値はモルホロジー (エポキシ樹脂リッチ相の粒径) に影響される。
- (7) 3成分ブレンド系エポキシ樹脂 (EPOXY/PES/NBR) において相逆転構造をとる場合は、延

性破壊を示し、モルホロジーの変化に伴いJ値が変化する。特に PES および NBR の添加量が増加するほど、破壊靱性値は向上するので、弾性率等の他の物性とバランスをとることが重要である。

参 考 文 献

- 1) プラスチックス編集部編, プラスチック, **54**, (2003), 75.
- 2) 越智光一, 高分子, **38**, (1989), 152.
- 3) 垣内 弘, 新エポキシ樹脂, (1990), 4, 高分子刊行会.
- 4) 高分子学会編, 高性能高分子系複合材料, (1990), 丸善.
- 5) 長谷川喜一, 海外高分子研究 1995, (1995), 87.
- 6) 飯島孝雄, 高分子加工, **43**, (1994), 21.
- 7) 高分子学会編, ポリマアロイ-基礎と応用-第2版, (1993), 東京化学同人.
- 8) 高分子学会高分子 ABC 研究会編, ポリマー ABC ハンドブック, **410**, (2001), エヌティーエス.
- 9) Sultan, J. N., Liable, R. C. and McGarry, F. J., Polym. Symp., **16**, (1971), 127.
- 10) Horiuchi, S., Street, A., Ougizawa, T. and Kitano, T., Polymer, **35**, (1994), 5283.
- 11) 井上 隆, 日本ゴム協会誌, **62**, (1989), 555.
- 12) Akay, M. and Cranknell, J. G., J. Appl. Polym. Sci., **52**, (1993), 663.
- 13) Kim, B. S., Chiba, T. and Inoue, T., Polymer, **34**, (1993), 2809.
- 14) Yamanaka, K. and Inoue, T., Polymer, **30**, (1989), 662.
- 15) Hourston, D. J. and Lane, J. M., Polymer, **33**, (1992), 1379.
- 16) Cho, J. B., Hwang, J. W., Cho, K., An, J. H. and Park, C. E., Polymer, **34**, (1993), 4832.
- 17) Person, R. A. and Yee, A. F., J. Appl. Polym. Sci., **48**, (1993), 1051.
- 18) Mcgrail, P. T. and Street, A. C., Macromol. Chem. Macromol. Symp., **64**, (1992), 75.
- 19) Person, R. A. and Yee, A. F., Polymer, **34**, (1993), 3658.
- 20) Woo, E. M., Bravenec, L. D. and Seferis, J. C., Polym. Eng. Sci., **34**, (1994), 1664.
- 21) ASTM D 5045-91.
- 22) ASTM E 813-89.
- 23) 成沢郁夫, プラスチックの破壊靱性, (1993), シグマ出版.
- 24) 堀内 伸, 機能材料, **15**, (1995), 22.
- 25) Williams, J. G. and Cawood, M. J., European Structural Integrity Society, Polym. Testing, **9**, (1990),

- 15.
- 26) Bramuzzo, M., Polym. Eng. Sci., 29, (1989), 1077.
- 27) Farber, K. T. and Evans, A. G., Acta Met, 31, (1983), 565.
- 28) Hasemi, S. and Williams, J. G., Polymer, 27, (1986), 384.
- 29) Narisawa, I., Polym. Eng. Sci., 27, (1987), 41.