アミノホスファゼンで硬化したエポキシ樹脂の 熱的・力学的性質[†]

高橋 清久* 山本 武志** 梶原 鳴雪***

Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Resins Cured by Aminophosphazene

by

Kiyohisa TAKAHASHI*, Takeshi YAMAMOTO** and Meisetsu KAJIWARA***

Two types of epoxy precursors; bisphenol A and phenol novolak, were cured by two kinds of aminophosphazenes; 2,2-diamino-4,4,6,6-tetraphenoxycyclotriphosphazene (I) and hexa-(4-aminophenoxy)-cyclotriphosphazene (II). Dynamic viscoelastic measurement and thermogravimetric analysis were conducted on these epoxy resins. Compared with the bisphenol A type, the phenol novolak type of epoxy specimens exhibited higher glass transition temperature and higher weight remaining at 300–500°C. The following results were obtained for the epoxies cured by aminophosphazene: E' decreases gradually with the increase of temperature; the value of E'' is high and its peak is remarkably broad; and the thermal decomposition initiates at a relatively low temperature compared with the epoxies cured by *m*-phenylenediamine. These results suggest that the crosslink network is not uniform. The phenol novolak type of epoxy specimen cured by curing agent II exhibits relatively higher E' above 200°C and higher weight remaining in the range of temperature 400–800°C. This type of aminophosphazene is a promising candidate as a curing agent for the heat resistant and flame retardant epoxy resin, although the processability and the uniformity of the crosslink network should be improved.

Key words: Epoxy resin, Aminophosphazene, Mechanical property, Thermal property

1 緒 言

筆者らは先にビスフェノール A 型エポキシ樹脂を種々のアミンで硬化し、機械的性質の温度依存性に及ぼす硬化剤の分子構造の影響を検討した。その中で硬化剤としてヘテロ環構造をもつ 2, 2'-ジアミノ-4, 4', 6, 6'-テトラフェノキシシクロトリホスファゼンを検討したが、室温付近では比較的高い弾性率を示したが、期待した耐熱性は得られなかった。そこで本報告では、エポキシプレカーサとしてフェノールノボラック型エポキシ樹脂、硬化剤としてヘキサ-(4-アミノフェノキシ)-シクロトリホスファゼンを追加して熱的および機械的性質を比較検討した。

ビスフェノール A のジグリシジルエーテルは、機械的性質、電気的性質、耐薬品性などに平均して優れており、汎用エポキシ樹脂として広い用途に使用されている。これと比べて、ノボラック型エポキシ樹脂は粘度が高いため成形性が若干劣るが、官能基数や芳香族成分の含有量が多いため耐熱性、耐薬品性、接着性

に優れている。アミノフェノキシシクロトリホスファゼンの合成は Allcock *et al.*²⁾, Kumar *et al.*³⁾, エポキシ樹脂との反応と難燃性は Kumar *et al.*⁴⁾によって報告されているが、エポキシ硬化物の機械的性質は検討されていない。

本報告では上記 2 種類のエポキシプレカーサと 2 種類のアミノホスファゼン硬化剤の組合せを変えて、硬化物の動的粘弾性と重量損失を測定し、各々の熱的・力学的性質を検討した。また比較のため芳香族アミン系硬化剤であるメタフェニレンジアミンも用いた。

2 実 験

2・1 供試材料

本研究ではエポキシプレカーサとして、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル EPIKOTE 828 (エポキシ当量 184–194 g/eq, Fig. 1(a)), およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂 EPIKOTE 154 (エポキシ当量 179 g/eq, Fig. 1(b)), (ともに油化シェルエポキシ社製) を、硬化剤には、ジアミノテトラフェ

† 原稿受理 昭和62年12月24日 Received Dec. 24, 1987

* 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya

** 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya

*** 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya

Fig. 1. Epoxy precursors used in the experiment (a) Bisphenol A type, and (b) phenol novolak type.

Fig. 2. Curing agents used in the experiment.

Fig. 3. Infrared spectrum of the curing agent II in Fig. 2.

ノキシシクロトリホスファゼン（以下硬化剤Ⅰと呼ぶ。Fig. 2(a), 合成方法は前報参照¹⁾）、およびヘキサ-(4-アミノフェノキシ)-シクロトリホスファゼン²⁾（Ⅱ、Fig. 2(b)新日曹化工社製）を用いた。これらの硬化剤はヘキサクロシクロトリホスファゼンの誘導体^{1)~3)}である。

Table I. Elemental analysis of hardeners. (%)

	Found			Calculated		
	C	H	N	C	H	N
I	53.55	4.27	12.96	53.43	4.45	12.99
II	54.85	4.34	15.88	55.17	4.60	16.09

Fig. 4. Differential scanning calorimetry of the curing agents I and II in Fig. 2.

硬化剤の同定は IR スペクトル (Fig. 3), 元素分析 (Table I), DSC による融点の測定 (Fig. 4) によって行い, 目的物であることを確認した。硬化剤Ⅰの IR スペクトルは前報に示したのでここでは省略する。また比較のため, メタフェニレンジアミン (以下 MPDA と略す) も硬化剤として用いた。

2・2 試験片

エポキシプレカーサと硬化剤を化学量論的組成で混合し, 硬化剤が均一に溶解, 分散するように加熱, か

く拌する。この混合物を型に流し込み、熱プレス成形によって前硬化し、厚さ約1mmの平板状試料を作成する。例えば、EPIKOTE 154と硬化剤Ⅱの組合せでは、まずビーカーにEPIKOTE 154を入れ、恒温乾燥器中で約100°Cに温め粘度を低下させる。そこに硬化剤Ⅱの粉末を加えて、室温で約5分間混合する。引続き140°Cのオイルバス中で3分間加熱、かく拌して、(ここで温度を140°C以上に上げたり時間を長くすると硬化がはじまるので注意を要する。硬化剤Ⅰの場合は硬化が遅いので混合かく拌は容易である。)すばやく180°Cに熱したプレス板(厚さ約1mmのわくの中)に流し込み、圧力5kg/cm²、180°Cで2.5時間熱プレス成形(前硬化)する。この平板からバイブロン測定用の試験片(長さ70mm、幅5mm)を切り出し、後硬化を行う。硬化条件はTableⅡに示すとおりである。前硬化は試料が硬化するために必要な最低温度、最短時間とし、後硬化条件は熱分解を生じない範囲で弾性率とガラス転移温度が最も高くなるよう決定した。

Table Ⅱ. Curing condition of specimens.

	phr*	preure		posture	
E828/I	41.2	120(°C)	8(hrs)	160(°C)	10(hrs)
E828/MPDA	12.5	80	2	160	1
E154/I	42.9	120	10	200	10
E154/Ⅱ	26.7	180	2.5	225	0.5
E154/MPDA	15.4	80	2	(150 4) (200 16)	

* parts of hardener per 100 parts of epoxy precursor.

2・3 測定

2・3・1 動的粘弾性試験 東洋ボールドウィン社製 RHEO VIBRON DDV ⅢC を用い、チャック間距離40mm、振幅25.3μm、周波数3.5Hz、昇温速度約1°C/minで貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'')の温度依存性を測定した。

2・3・2 熱重量分析(TGA) リガク社製高温型熱分析装置を用いて重量損失の温度依存性を測定した。先に述べた条件(TableⅡ)で後硬化した試料約15mgを装置にセットし、昇温速度5°C/min、空气中で測定を行った。

3 結果と考察

3・1 動的粘弾性試験

エポキシプレカーサをビスフェノールA型(EPIKOTE 828, Fig. 1(a))からフェノールノボラック型(EPIKOTE 154, Fig. 1(b))にかえることにより力学的耐熱性がどのくらい向上するかを、硬化剤ⅠとMPDAについて比較する(Fig. 5)。どちらの硬化剤も E' の急降下点、 E'' のピークが高温側へシフトした(b→a, d→c in Fig. 5)。 E' が 1×10^3 MPaに

Fig. 5. E' and E'' vs. temperature of cured epoxy resins. Glass transition temperature of E 154 is higher than that of E 828 (a>b, c>d). E'' peak of epoxies cured by curing agent I is broad (a, b), while that of epoxies cured by m-phenylene-diamine is sharp (c, d).

なる温度を比較すると、硬化剤Ⅰは140°Cから180°C、MPDAは160°Cから195°Cへと、35~40°C力学的耐熱性が向上している。

エポキシプレカーサとしてEPIKOTE 154を用いた試料の測定結果をFig. 6に示す。MPDAを用いた試料の E' は、室温付近ではやや低いが、ガラス転移温度 T_g (約200°C)付近までは温度上昇による低下が少ない。しかし200°Cを越えるとゴム状態へと転移し、 E' は急激に低下する。 E'' はシャープなピークを示しており、MPDAを用いた試料では架橋構造がかなり均一であると考えられる。

硬化剤Ⅰを用いたものは、 E' の値は室温付近では

Fig. 6. E' and E'' vs. temperature of E 154 cured by 3 kinds of curing agents. The epoxy specimen cured by Ⅱ exhibits relatively higher E' above 200°C.

かなり高い値を示すが、温度上昇に伴う低下が著しい。また、 E'' は全体的に高い値を示し、そのピークはブロードである。これは2つのアミノ基が同一 P 原子に結合しており、さらに反応に関与していないフェノキシ基を1分子当たり4個有しているため、立体障害により均一な架橋構造をとることが阻害されるためと考えられる (Fig. 2 参照)。また EPIKOTE 828 を用いた場合と同様、50°C 付近に側鎖の緩和と思われるブロードなピークがみられる¹⁾。

一方、硬化剤 II を用いた試料の E' は、室温付近では MPDA とほぼ等しく、昇温とともに徐々に低下するが、200°C 以上でも比較的高い値を維持する。 E'' は 150~210°C の範囲にブロードなピークを示す。これは三次元網目構造があまり均一ではないことを示している。この原因としては、一分子中に12個もの活性水素を持っているため立体障害により全ての活性水素がエポキシ基と反応することが困難であること (Fig. 2 参照)、また、硬化剤 II の融点が約 160°C と高温であるため完全に溶解、分散させることが難しいことなどが考えられる (Fig. 4 参照)。しかし、200°C 以上でもかなり高い E' を示すことから、硬化剤の混合方法や硬化条件をさらに改善することにより、耐熱性に優れた材料を得ることが期待できる。

3・2 熱重量分析 (TGA)

TGA 試験の結果を Fig. 7, 8, Table III に示す。Fig. 7, 8 は重量残存率の温度による変化を表したものであり、Table III は分解開始温度と 500, 600°C における重量残存率を示したものである。

エポキシプレカーサに EPIKOTE 154 と EPIKOTE 828, 硬化剤に I と MPDA を用いた場合の結

Fig. 7. Thermo-gravimetric analysis of cured epoxy resins. Thermal decomposition of the epoxies cured by I initiates at a lower temperature (300°C) and completes at a higher temperature (800°C), while that of the epoxies cured by m-phenylene-diamine (MPDA) initiates at 350°C and completes at 600°C. Weight loss, after the initiation of decomposition and up to about 500°C, depends on the epoxy precursor.

Table III. Results of thermo-gravimetric analysis.

	Decomposition temperature (°C)	Weight remaining (%)	
		500°C	600°C
E828/I	300	39	21
E828/MPDA	350	32	1
E154/I	300	46	25
E154/II	330	58	38
E154/MPDA	350	51	2

果を Fig. 7 に示す。このグラフから分解開始温度には硬化剤による差がみられる。硬化剤 I の分解開始温度 (300°C) は、MPDA (350°C) と比べて 50°C 低い。これは動的粘弾性試験の結果からも推測される架橋構造の不均一性によるものと考えられる。

分解開始後から 500°C 付近までの重量損失は、主としてエポキシプレカーサに依存する (Fig. 7)。芳香族成分の含有量の多い EPIKOTE 154 を用いた試料の方が EPIKOTE 828 を用いたものより昇温に伴う重量損失が緩やかであり、500°C における重量残存率は EPIKOTE 154 を用いた方が 7~19 % 大きい (Table III)。

500°C 以上では、MPDA を用いた試料は急速に重量が減少し、約 600°C で分解がほぼ完了する。これと比較して、硬化剤 I を用いた試料は重量の減少が緩やかで 600°C で 21~25 % の重量残存率を示し (Table III)、分解が完了するのは 800°C 付近である (Fig. 7)。

つぎにエポキシプレカーサを EPIKOTE 154 に固定し、硬化剤として I, II, および MPDA を用いた場合の結果を Fig. 8 に示す。硬化剤 I および II を用いた試料では架橋構造の不均一性のため分解開始温度が MPDA よりも 20~50°C 低いが、重量損失は分解が完了する 800°C 付近まで非常に緩やかである。特に硬化剤 II を用いた試料の重量残存率は 500°C で 58 %, 600°C で 38 % と、MPDA や硬化剤 I と比べて非常に

Fig. 8. Thermo-gravimetric analysis of E154 cured by 3 kinds of curing agents. The epoxy specimen cured by II exhibits relatively higher weight remaining from 400°C to 800°C.

高い値を示す (Table III).

4 結 言

ビスフェノール A 型およびフェノールノボラック型の 2 種類のエポキシプレカーサを 2 種類のアミノホスファゼンおよびメタフェニレンジアミンで硬化し、硬化物の熱的・力学的性質を比較検討した。得られた主な結果は以下の通りである。

(1) エポキシ樹脂を EPIKOTE 828 から EPIKOTE 154 にかえることにより、動的粘弾性試験における力学的耐熱性が 35~40°C 向上し (Fig. 5), TGA 試験における分解開始から 500°C 付近までの重量残存率が著しく向上した (Fig. 7, Table III).

(2) ホスファゼン誘導体を用いたものは, MPDA に比べ E'' のピークがブロードであり (Fig. 6), TGA で測定した分解開始温度が 20~50°C 低い (Table III). これは立体障害などのため, 架橋構造が MPDA ほど均一ではないためと考えられる。

(3) 動的粘弾性試験の結果, EPIKOTE 154 を硬化剤 I で硬化した試料は, 室温付近ではかなり高い E' を示すが, 温度上昇に伴う E' の低下が著しく, 90°C 以上の E' は MPDA より劣っていた。一方, 硬化剤 II を用いた試料は, 200°C 以上の高温まで比較的高い E' の値を保つ (Fig. 6).

(4) TGA の結果, 硬化剤にアミノホスファゼンを

用いた試料は MPDA を用いたものに比べ, 500°C 以上の高温で高い重量残存率を示し, 分解完了温度は MPDA よりも約 200°C 高い 800°C 以上を示した (Fig. 8).

以上の結果から, EPIKOTE 154 をヘキサ-(4-アミノフェノキシ)-シクロトリホスファゼン (硬化剤 II) で硬化した試料は, 高温における力学的性質と重量残存率に優れており, 耐熱・難燃エポキシ樹脂として有望と考えられる。ただし, 均一な架橋構造を得ることが今後の課題であり, そのためには成形条件の改善だけではなく, 硬化剤 II の 1 分子当たりの $-NH_2$ 基 (6 個) をより少なくして架橋反応時の立体障害を低減させる方法も検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 高橋清久, 山本武志, 伊藤慎一, 原川和久, 梶原鳴雪, 材料, **37**, 454 (1988).
- 2) H. R. Allcock, P. E. Austin and T. F. Rakowsky, *Macromolecules*, **14**, 1624 (1981).
- 3) D. Kumar, G. M. Fohlen and J. A. Parker, *Macromolecules*, **16**, 1250 (1983).
- 4) D. Kumar, G. M. Fohlen and J. A. Parker, *J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem.*, **24**, 2415 (1986).