$P_3N_3Cl_3(N(CH_3)_2)_3$ で硬化したエポキシ樹脂の耐水性と ガラスフレーク充てん効果†

高橋 清久* 石川 直元**
河野 敏夫** 尹 興洙***

Water Resistance of an Epoxy Resin Cured with $P_3N_3Cl_3(N(CH_3)_2)_3$ and the Effect of Glass Flake Reinforcement

by

Kiyohisa TAKAHASHI*, Naomoto ISHIKAWA**, Toshio KOHNO**
and Heung-Soo YOON***

In a preceding paper, the chemical resistance of the epoxy resin cured with 1, 3, 5-trichloro-1, 3, 5-tri (dimethylamino) cyclotriphosphazene (CL3) was investigated, and it was shown that the epoxy resin cured with CL3 was degraded by acid and was resistant to alkali. In this paper, the water resistance of EPIKOTE154 cured with CL3 has been investigated in detail and the effect of glass flake reinforcement has been also investigated. The results obtained are as follows:

(1) The curing reaction may proceed further in the presence of water. This is considered because the curing reaction of the EPIKOTE154/CL3 is difficult to proceed completely in an ordinary curing condition, and also because the cured epoxy resin is not degraded by water.

(2) When the epoxy resin was filled with glass flakes, the modulus of rigidity increased and the glass transition was observed at 15~25°C higher temperature. When the glass flakes were surface treated, the experimental results of the modulus of rigidity showed relatively good agreement with the theoretical prediction, in which the interfacial perfect adhesion between the glass and epoxy was assumed. On the other hand, when the glass flakes were not surface treated, the reinforcing effect was remarkably lower than that of the surface treated case.

(3) After the glass flake filled specimens were immersed into water, the effect of surface treatment vanished.

Key words: Epoxy resin, Phosphazene, Glass flake, Water resistance, Torsion pendulum

1 緒 言

筆者らは、ヘテロ環構造をもつ種々のホスファゼン誘導体で硬化したエポキシ樹脂の耐熱性、機械的性質および耐水・耐薬品性を検討してきた^{1)~3)}。ホスファゼン誘導体で硬化したエポキシ樹脂は一般に高い耐熱性を示すが、その性質はエポキシプレポリマーやホスファゼン誘導体の構造にかなりの影響を受ける。

中でも 1,3,5-トリクロロ-1,3,5-トリ(ジメチルアミノ)シクロトリホスファゼン ($P_3N_3Cl_3(N(CH_3)_2)_3$ 、以下簡単のため CL3 と呼ぶ) を用いて硬化したエポキシ樹脂は室温からガラス転移温度付近までの弾性率が高く、500°C 以上の高温での熱安定性に優れている³⁾。また耐薬品性に関しては前報で報告したようにエポキシプレポリマーの種類に依らず耐塩基性に優れ耐酸性に劣っている。耐水性に関してはエポキシプレポリマ

ーにビスフェノール A 型を用いた系では比較的大きな劣化がみられるが、フェノールノボラック型を用いた系では水による劣化は特に高温ではみられない。

本報告では、このフェノールノボラック型エポキシ樹脂を CL3 で硬化した場合の耐水性についてさらに検討を加え、ガラスフレーク充てんによる効果を考察する。剛性率の温度依存性とガラス転移温度の変化を、ねじり振子試験により測定する。ガラスフレーク充てんによる剛性率の増加は、ガラス/エポキシ界面が完全接着している場合、弾性率強化理論⁵⁾により予測できる。理論から予測される強化が得られるか否かを、ガラスフレークの表面処理の有無と水浸漬実験により比較検討する。

2 試 料

本実験ではエポキシプレポリマーにフェノールノボ

† 原稿受理 平成2年6月5日 Received June 5, 1990

* 正会員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町, 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, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya

*** 慶北産業大学 大韓民国, Kyungpook Sanup University, Republic of Korea

Fig. 1. Epoxy prepolymer; EPIKOTE154, and curing agent; 1, 3, 5-trichloro-1, 3, 5-tri(dimethylamino) cyclotriphosphazene (CL3).

ラック型の EPIKOTE154 (エポキシ当量 179 g/eq., 油化シェルエポキシ社製) を用い, 硬化剤にはホスファゼン誘導体の一つである 1,3,5-トリクロロ-1,3,5-トリ(ジメチルアミノ)シクロトリホスファゼン (以下 CL3 と記す) を用いた (Fig. 1). CL3 はヘキサクロロシクロトリホスファゼンを出発物質とする化合物であるが合成方法の詳細については前報³⁾を参照されたい. また比較の対象として, ビスフェノール A 型のエポキシプレポリマー EPIKOTE828 (エポキシ当量 184~194 g/eq.), 硬化剤として 1,1-ジアミノ-3,3,5,5-テトラフェノキシシクロトリホスファゼン (PC10 と略す) およびメタフェニレンジアミン (m-PDA) も用いた.

エポキシプレポリマーと硬化剤との配合割合および硬化条件は Table I に示す通りであり, 未充てんおよび充てん試料とも同じ条件で硬化した. 充てん剤はガラスフレーク (厚さ 3 μm, 48mesh, 日本ガラス繊維社製) にシラン系カップリング剤で表面処理を施したものと, 無処理のものを用いた.

Table I. Compounding ratio and curing condition.

	phr*	Precure		Postcure	
		°C	hrs	°C	hrs
EPIKOTE154/CL3	69.6	120	14	(140/200)	5/0.5
EPIKOTE828/PC10	70	120	8	160	10
EPIKOTE828/m-PDA	14.3	80	2	160	1
EPIKOTE154/m-PDA	15.1	80	2	(150/200)	4/16

* Parts of curing agent per hundred parts of epoxy prepolymer.

エポキシプレポリマー (EPIKOTE154) と硬化剤 (CL3) を化学当量比で混合し, 硬化剤が均一に溶解・分散するように加熱, かく拌する. ここでガラスフレークを加え, この混合物を真空脱泡した後, 型に流し込み, 熱プレス成形によって前硬化して厚さ 0.7 mm の平板状試料を作成する. それぞれの平板から長さ 70 mm, 幅 5 mm の試験片を切り出し, 後硬化を行う. ガラスフレークの体積分率は 10% とした. 体積分率の計算ではエポキシ樹脂 (EPIKOTE154/CL3) とガラスフレークの比重をそれぞれ 1.32, 2.52 とした. ねじり振子測定は後硬化後 24 時間以上デシケータ中で調整した後行った.

3 測定方法

3.1 ねじり振子試験

装置はレスカ社製 TPA-10 型を使用した. この装置で測定可能な温度範囲は 200°C 以下である. チャック間距離 50 mm, 昇温速度約 2°C/min で測定を行った. 走査温度は 30~200°C とし, 測定中, 自由減衰振動の周波数は約 0.25~1 Hz の範囲で変化した. ねじり振子試験では自由減衰振動の周期から剛性率, 振幅の減少速度から対数減衰率が求められる. この対数減衰率のピークをガラス転移温度 (T_g) とみなした.

3.2 耐水性試験

耐水性は, ねじり振子試験から測定した剛性率と T_g の変化, および寸法安定性によって評価した. ねじり振子用の試験片 (70×5×0.7 mm) を, 一定温度の蒸留水に一定時間浸漬する. 未充てん試料の浸漬条件は以下の 4 種類とした.

- ① 60°C 24 時間
- ② 25°C 24 時間
- ③ 60°C 7 日間
- ④ 25°C 7 日間

ガラスフレーク充てん試料では上記 ① の条件を用いた.

試料の寸法安定性は, 試験液に浸漬する直前と, 取り出した直後の寸法変化から求めた. ねじり振子試験は, 試験液から取り出した試験片をデシケータ中で 48 時間以上調整した後, 測定した.

4 実験結果と考察

4.1 EPIKOTE154/CL3 の耐水性

ねじり振子試験の結果を Fig. 2 に示す. 25°C の水に 7 日間浸漬した場合の結果は Fig. 2 には示していないが, 60°C 7 日間の結果とほとんど一致した.

すべての浸漬条件で, 低温側 (30°C~約 150°C) の剛性率が浸漬前より低下し, 高温側 (約 150°C 以上) では逆に浸漬前よりも高くなっている. また対数減衰率のピーク温度 (ガラス転移温度, T_g) も上昇して

Fig. 2. Results of torsion pendulum testing of EPIKOTE154 cured with CL3, before and after the immersion into distilled water. Modulus of rigidity and log decrement were measured as a function of temperature.

いる。

同じ 24 時間浸漬した場合は、25°C より 60°C の方が、また同じ 60°C では 1 日より 7 日間浸漬した場合の方が、全温度域で剛性率が高く T_g も高い。ただし、後硬化の後 60°C のオープン中で熱処理してもなんら変化はみられなかった。これらの結果は、水の存在によって未反応部分の硬化がさらに進行したことを示唆している。(高温の方が反応が進みやすい。) Fig. 2 で用いた試料は後硬化後であり、未反応部分が少ないため、25°C と 60°C で 7 日間浸漬した場合の差はほとんど見られなかった。

低温側 (30°C ~ 約 150°C) の剛性率が水浸漬によって低下したのは、試料内部に浸透した水分子により、エポキシ分子鎖が滑りやすくなったためと考えられる。高温側では、測定中に試料内部から水が除去されて、水の影響はなくなっている。このことを確かめるために、後硬化後 60°C の水に 24 時間浸漬した試料を 100°C のオープン中に 3 時間入れて水を除去すると、Fig. 3 に示すように、低温側の剛性率が浸漬前の値に回復している。(浸漬前よりもやや高くなっている。) EPIKOTE154/CL3 系では、後硬化の段階ですでに 140°C および 200°C まで加熱しており、これより低い 100°C の熱処理による影響は少ないと考えられる。したがって、Fig. 2 の低温側での剛性率の低下は試料内

Fig. 3. Modulus of rigidity and log decrement vs. temperature. The as-cured specimen (solid line) is immersed into the water (broken line). And then, it is dried in the oven (100°C) for 3 hours (dotted line). After the removal of water from the specimen, the modulus of rigidity completely retrieves the state before the water immersion.

部に残っている水の影響と考えられる。

以上の結果より EPIKOTE154/CL3 系では、他のエポキシプレポリマーと硬化剤の組合せで見られるような、水浸漬による本質的な劣化 (分子鎖の切断) は起こらず、むしろ水の存在によって未反応部分の硬化がさらに進行すると思われる。

例えば、EPIKOTE828/PC10 系のように水浸漬によって本質的な劣化が生じる場合 (EPIKOTE828 は分子中に OH 基を含んでいるため水による劣化を受けやすい。) には、水の浸漬と除去による可逆性はみられない。Fig. 4 の水に浸漬した試料では、測定中に試料内部から水が除去されたと思われる高温側でも剛性率は低下する一方である。また硬化剤に m-PDA を用いた場合 (Fig. 5), 硬化時の立体障害が少なく架橋反応は後硬化の段階ではほぼ完了しており、水の存在によって架橋反応がさらに進行するという現象は観察されなかった。EPIKOTE154/CL3 系では、硬化反応時の立体障害が大きく、活性基が未反応のまま残っている。この未反応の活性基が、水の存在によって分子中を移動しやすくなり、さらに硬化が進行したものと思われる。

Fig. 4. Water resistance of EPIKOTE828 cured with 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetraphenoxycyclophosphazene (PC10). EPIKOTE828/PC10 is degraded by the water immersion.

4・2 ガラスフレーク充てん効果

4・2・1 水浸漬前 EPIKOTE154/CL3 系にガラスフレークを体積分率 10% 充てんした場合のねじり振子試験の結果を Fig. 6 に示す。表面処理有り・無し共に剛性率が増大し、 T_g も上昇している。しかし、表面処理有りの場合 (Fig. 6 一点鎖線) の方が表面処理無しの場合 (破線) より大きな補強効果が得られている。

粒子充てん複合材の弾性率は、粒子/マトリクス界面の完全接着を仮定すると、粒子の形状と配向分布を考慮して理論的に予測できる。その手法による剛性率の計算値を、ガラスフレークのアスペクト比 (厚さ/幅) の関数として Fig. 7 に示す。図中の U と S はフレークが試料中で一軸配向または空間ランダム配向している場合を表す。計算に用いた定数を Table II に示す。今回実験に用いたガラスフレークは 48 メッシュでアスペクト比は平均 1/100 である。

表面処理を施したガラスフレークを充てんした場合

Table II. Elastic constants assumed in the calculation of Fig. 7.

	Young's modulus	Poisson's ratio
Epoxy (30°C)	4.1 GPa	0.38
Epoxy (100°C)	2.9	0.4
Glass	70	0.22

Fig. 5. Water resistance of EPIKOTE828 and 154 cured with m-phenylenediamine (m-PDA). The epoxy resins cured with m-PDA are not affected by the water immersion. Since the curing reaction is almost completed at the post-cure stage, it does not proceed in the presence of water.

の実験データ (Fig. 7, 30°C; ○, 100°C; ●) を、計算値 (30°C; 実線, 100°C; 破線) と比べると、実験値は空間ランダム (S) より高く一軸配向 (U) に近い値を示している。これは試料が厚さ約 0.7 mm の平板であり、ガラスフレークが厚さ 3 μm、幅約 (25.4 mm ÷ 48 =) 0.53 mm 以下の平板状であることから容易に予測し得る結果である。

充てん剤が表面処理を施したガラスフレークの場合、完全接着を仮定した理論値に近い剛性率が得られるが、表面処理していない場合の剛性率は理論値よりも低く T_g も表面処理した場合と比べて約 10°C 低い。 (Fig. 6 破線)

4・2・2 水浸漬後 ガラスフレーク充てん試料を 60°C の水に 24 時間浸漬した後のねじり振子試験の結果を Fig. 8 に示す。水に浸漬すると、剛性率に関して表面処理有り (Fig. 8 破線) と無し (実線) との差はほとんどなくなっている。

表面処理有りの試料を水浸漬後、100°C のオープンに 3 時間入れて水を除去しても、Fig. 9 に示したように、剛性率は浸漬前の状態には回復しない。むしろ Fig. 8 の表面処理無しの浸漬前 (一点鎖線) と同程度まで剛性率は回復している。

Fig. 6. The effect of glass flake reinforcement ($V_f = 0.1$) on the modulus of rigidity and log decrement of EPIKOTE154/CL3. The modulus of rigidity and the glass transition temperature increase more by the surface treated glass flake than by the glass flake without surface treatment.

すなわち、今回用いたシラン系の表面処理剤は水の影響を受けやすく、水浸漬により界面接着が破壊されると考えられる。この界面接着の劣化は水を除去してももとには戻らない。ただし4・1節に示したように、エポキシ自体は水浸漬により本質的な劣化を生じていないので、表面処理していないガラスフレークを水に浸漬する前とほとんど同じ状態まで回復する。

4・2・3 寸法安定性 水に浸漬する前後の試料寸法の変化を Table III に示す。浸漬条件(3・2節)による変化はほとんど見られなかったので60°C 24時間の結果のみを示した。未充てんの場合の寸法変化(2.9~7.4%)と比べて、ガラスフレーク充てんにより寸法

Table III. Effect of glass flake on the dimensional stability of EPIKOTE154/CL3 after the immersion into the distilled water at 60°C for 24 hours.

Filler (surface treatment)	Dimensional stability (%)		
	Thickness	Breadth	Length
no	7.4	3.8	2.9
48 mesh (silane)	2.1	1.2	0.4
48 mesh (no)	2.6	1.3	0.5

Fig. 7. Comparison of experimental results with theoretical predictions. Modulus of rigidity of EPIKOTE154/CL3 filled with surface treated glass flake vs. aspect ratio of glass flake at 30°C and 100°C. Experimental results (○, ●) are rather in good agreement with the theoretical predictions, in which it is assumed that the glass flakes are uniaxially oriented (denoted by U in Figure).

Fig. 8. Modulus of rigidity and log decrement of EPIKOTE154/CL3 filled with glass flakes before and after the water immersion. After the water immersion, the effect of the surface treatment almost vanishes in the relation of the modulus of rigidity vs. temperature.

安定性は向上している。また表面処理による効果はわずかではあるが認められる。

Fig. 9. Modulus of rigidity and log decrement of EPIKOTE154/CL3 filled with surface treated glass flakes. The as-cured specimen (solid line) is immersed into the distilled water (broken line). And then, the water is removed by oven (dotted line). After the water is removed, the modulus of rigidity does not retrieve the state before the water immersion.

5 結 論

本報告では、フェノールノボラック型のエポキシ樹脂 EPIKOTE154 を1,3,5-トリクロロ-1,3,5-トリ(ジメチルアミノ)シクロトリホスファゼン (CL3) で硬化し、その耐水性とガラスフレーク充てんによる効果を検討した。

EPIKOTE154/CL3 を水に浸漬すると、150°C 以下で測定した剛性率は低下する (Fig. 2)。しかしこれは本質的な劣化 (分子鎖の切断) によるものではなく、試料内部に浸透している水分子によりエポキシ鎖が滑りやすくなったためと考えられる。水に浸漬した試料

を、100°C のオープンに3時間入れて水を除去すると、すべての温度域で剛性率が增大し、ガラス転移温度も200°C 以上になる (Fig. 3)。ただし、60°C のオープン中で24時間熱処理しただけでは変化がみられない。これらの結果から EPIKOTE154/CL3 では水の存在により硬化反応がさらに進行すると考えられる。

EPIKOTE154/CL3 にガラスフレーク (シラン処理) を充てんした場合、剛性率は、ガラス/エポキシ界面の完全接着を仮定した理論値とほぼ一致する (Fig. 7)。表面処理を施していないガラスフレークの場合は、剛性率の増加の程度が少ない (Fig. 6)。ガラスフレーク充てんによりガラス転移温度も上昇するが、シラン処理を施した場合の方がより高温側にくる (Fig. 6)。

ガラスフレーク充てん試料を水に浸漬すると、表面処理による影響はほとんど見られなくなる (Fig. 8)。すなわち今回実験に用いたシラン系の表面処理剤は水の影響を受けやすく、界面接着が破壊すると考えられる。この界面接着の劣化は、100°C のオープンに3時間入れて水を除去してももとは戻らない (Fig. 9)。ただし、エポキシ自体は劣化していないため、Fig. 8 で表面処理していないガラスフレークの水に浸漬する前とほとんど同じ状態に戻る。今回実験に用いたガラスフレークは、メーカーに依頼して、シラン系カップリング剤で処理したものをを用いたが、今後種々の表面処理剤について検討が必要である。

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) 高橋清久, 山本武志, 梶原鳴雪, 材料, **37**, 1223 (1988).
- 3) 高橋清久, 田村優子, 羽根泰広, 山本武志, 材料, **37**, 1397 (1988).
- 4) 高橋清久, 石川直元, 尹 興洙, 材料, **39**, 1001 (1990).
- 5) 高橋清久, 原川和久, 田中賢治, 酒井哲也, 材料, **26**, 1232 & 1238 (1977).