〔93~94〕 エポキシ樹脂硬化物の性質に及ぼす橋かけ密度と膨潤の効果

第 1 報 ガラス転移

(1963 年 5 月 16 日受理)

柴 山 恭 一*・児 玉 峯 一*

要 旨 酸無水物硬化エポキシ樹脂のガラス転移現象を橋かけ密度への依存性について検討した。脂肪族系硬化剤を用いた場合には従来の考え方によって大体説明できるが、芳香族系硬化剤を用いたときには比体積の変化に異常性が見られ硬化に際して特殊な構造変化が起こることが推定された。

1. 結 言

網目構造が高分子の性質に与える影響について筆者らは二三の研究を行ない、ガラス転移^{1),2)}と粘弾性³⁾について統一的な考え方をもちことが可能であることを示唆した。その考え方の有用性の程度を知り、実際の系に則してさらに発展させることを目的として、橋かけ高分子の中でも現在最も広く実用されているエポキシ樹脂について橋かけ密度の異なる同族体と考えられる硬化物試料を調製し、比体積の温度変化に現われるガラス転移現象を観察した。

2. 実験方法

2.1 試 料

適当な可とう性と転移温度範囲の硬化物を得るために、エポキシ化ポリブタジエンアクリロニトリル(アクリロニトリル 33 重量%, エポキシ当量 900~1000, 旭電化製)とビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量

175~210, エピコート 828)を重量比で 3:2 の割合に混合したものを無水マレイン酸および無水フタル酸で硬化し、橋かけ密度を調節するためにそれぞれ無水酢酸および無水安息香酸を適当量添加して、一連の同族体を得た。これら 2 系列の硬化物をそれぞれ L 系列, R 系列とよぶことにする。硬化剤組成および硬化条件を Table 1 に示した。

2.2 比体積-温度曲線の決定

比体積の測定には化学てんびんを改造した比重てんびんを用い、シリコン油(信越化学製 KF 96, 10 cs)を媒体として、この中での温度による重量の変化より求めた。約 2~3 g の円柱状試片を用い、媒体の各温度における密度は石英の標準試料を用いて測定したが、Fig. 1 のように温度に対してほぼ直線的に変化する。

比体積の計算は次式によった。

$$V_T = \frac{W - W_{ST}}{W \cdot d_{ST}}$$

Table 1. Composition of curing agent and curing condition.

Symbol	Composition of curing agents (mol ratio)		Curing conditions
	Benzoic anhydride Phthalic anhydride	Acetic anhydride Maleic anhydride	
L-1		0	Contents of acid anhydrides: 0.8 equivalent of epoxy group Catalyst: 0.8 phr BDMA Curing: 150°C for 10 hr
L-2		0.21	
L-3	—	0.33	
L-4		0.56	
L-5		0.98	
R-1	0		
R-2	0.14		
R-3	0.33	—	
R-4	0.58		
R-5	1.00		

* 三菱電機株式会社研究所(兵庫県尼崎市南清水字中野 80)

Fig. 1. Density vs. temperature relation of silicone oil (polydimethylsiloxane 10 cs).

V_T は試片の $T^\circ\text{C}$ における比体積 (cc/g), W は試片の重量 (g), W_{ST} は試片の $T^\circ\text{C}$ におけるシリコン油中での重量 (g), d_{ST} はシリコン油の $T^\circ\text{C}$ における密度。

2.3 橋かけ密度の測定

各試料のガラス転移点より 100°C 高温でのゴム弾性率 E_2 の測定から次式によって橋かけ密度 ρ を求めた。

$$E_2 = 3d\rho RT$$

d は試料の密度, R は気体定数, T は絶対温度。

3. 結果と考察

3.1 酸無水物組成と橋かけ密度の関係

エポキシ樹脂の酸無水物による硬化の機構は複雑であるが、ここでは第2級水酸基と、エポキシ基の反応によるエーテル結合の生成度は硬化剤組成(一塩基酸/二塩基酸)によって変わらないと仮定すると Fig. 2 に示したように硬化剤組成を変えることにより、橋かけ密度の異なる同族高分子が生成すると考えられる。

Fig. 2 のように考えた場合、橋かけ密度は (1) 式のように示される。

$$\left. \begin{aligned} \rho &= An_D - B & n_D > \frac{B}{A} \\ \rho &= 0 & n_D \leq \frac{B}{A} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

n_D は混合酸無水物中の二塩基酸のモル分率, A はエポキシ基とカルボキシル基の当量関係と用いた樹脂の組成によって定まり, B はエーテル結合による分子生長の程度と線状重合体をつくるのに要する二塩基酸無水物の量によって定まる。

(a) Curing by dibasic acid anhydride only
(b) Curing by monobasic and dibasic acid anhydride

Fig. 2. Schematic representation of formation of a homologous series of crosslinked polymers.

実験で得られた橋かけ密度と二塩基酸無水物モル分率の関係は Fig. 3 のようになり、(1) 式の予想と一致する。これは、ここで得た硬化試料が橋かけ密度の異なる同族体であることを示す一つの証拠と考えてよい。

●: Series L, ▲: Series R
Fig. 3. Crosslink density (ρ) vs. mol fraction (n_D) of dibasic acid anhydride.

3.2 比体積-温度曲線

Fig. 4, 5 に示すように両系列とも一塩基酸無水物の含有量が増すにつれて転移温度は低下することが認められる。しかし転移点以下の挙動は L 系列と R 系列では異なり、後者では橋かけ密度が大きくなるにつれて転移点以下の部分が上方にずれるというこれまでに見られなかった結果が得られた。

橋かけの直接的な効果として比体積の減少が見られるが、この減少分の大部分は分子鎖セグメントの運動を支配する自由体積の減少によるものと考えられる。転移点

Fig. 4. Specific volume vs. temperature relations for series L.

Fig. 5. Specific volume vs. temperature relations for series R.

以下で、ある量の自由体積が凍結されると考えるならば比体積に及ぼす橋かけ密度の効果は転移点の上下に分けて考えねばならない。

転移点以上の温度では橋かけ密度が ρ_1 から ρ_2 に増加したときの比体積の変化 Δv は (2) 式のように表われる¹⁾。

$$-\Delta v = a \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2)$$

ここで a は橋かけによって起こる単位重量あたりの体積収縮であり、密度が 1 に近いときは自由体積分率と比較しうる値をとることが数種の高分子について知られている。 ρ_1 を同族体中の橋かけ密度の最も低い場合にとり (2) 式に従って Δv と ρ をプロットすると Fig. 6 のようになり、両系列とも形式的には (2) 式に従う。しかしこれから a の値を求めると L 系列では 0.015, R 系列では 0.003 となる。L 系列の値は自由体積分率と同程度の大きさであり正常と考えられるが、R 系列の値は著しく小さく異常である。この原因については転移点以下での挙動とあわせて考察する。

転移点以下の温度では橋かけ点近くで分子鎖が密な充

●: Series L, $a=0.015$, ▲: Series R, $a=0.003$

Fig. 6. Change of specific volume (Δv) vs. ρ (at 50°C).

てん状態にあると考えて (2) 式に代わり (3) 式が成り立つことを推定した。

$$-\Delta v = \beta a \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (3)$$

β は自由体積の偏在を示す尺度で 0~1 の値をとる。ある系列について β を評価するためには (3) 式によって直接算出するよりも転移温度と橋かけ密度の関係からその系列における平均値を求める方がよい。転移温度 T_g と ρ の関係は (4) 式のようなになる²⁾。

$$\left. \begin{aligned} T_g &= K_1 \ln K_2 \rho \\ K_1 &= -\frac{a}{\Delta \alpha} (1 - \beta) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

K_2 は定数、 $\Delta \alpha$ は転移点上下での熱膨張係数の差。(4) 式に従って T_g と ρ の関係を示すと Fig. 7 のようになり、これから β を求めると L 系列では 0.59, R 系列では -0.57 となる。L 系列の値はこれまでに得られているものと比較して妥当な値であるが、R 系列のよ

●: Series L, $\beta=0.59$, ▲: Series R, $\beta=-0.57$

Fig. 7. T_g vs. ρ .

Fig. 8. An illustrative explanation of v - T curves observed in the case of series R.

うに β が負になる例は今までに見られなかったことでこれは Fig. 6 で a が著しく小さかったことと関連し、次のように考えるのが自然であろう。

Fig. 8 に模式的に示したようにある橋かけ密度のときの占有体積 v_0 と比体積 v を (a) 図の実線のように

表わす。これにさらに橋かけが生じたときなんらかの原因で占有体積の増加が起こったとすると、図中の点線のように v_0 - T 、 v - T 曲線は変化するはずであるが、ここで通常の橋かけによる自由体積の減少を考慮すれば (b) 図のようになる。したがって実際に観測される v - T 曲線は両者を重ね合わせた (c) 図のようになることが期待され、Fig. 5 の結果と一致する。

この場合に仮定した占有体積の増加がどんな機構で起こるかはここで結論を下す根拠はないが、可能な考え方としてエポキシ基のような隣接した 2 個の炭素原子にかさ高いフェニル環がエステル結合して橋かけが起こる場合には、このような硬化に伴う膨張が起こりうる可能性も考えられる。エポキシ樹脂が一般に硬化時の収縮が小さく、寸法安定性がよいとされていることとこの比体積-温度曲線の特異性を関係づけられれば興味ある問題となろう。

付 記： 本研究は日本化学会 16 年会 (1963 年 3 月) にて発表した。

文 献

- 1) 柴山恭一：高化，18，183(1961)
- 2) 柴山恭一：高化，19，219(1962)
- 3) 柴山恭一：高化，20，215，218，221(1963)

Effects of Crosslink Density and Swelling upon the Properties of Epoxy Resin

I. Glass Transition

By Kyoichi Shibayama* and Minekazu Kodama*

Glass transition phenomena of epoxy resin cured by acid anhydrides were studied in relation to the dependence on crosslink density. Specific volume versus temperature curves of resins cured by aliphatic acid anhydrides show usual behaviors which can be explained by the concept of distribution of free volume (K. Shibayama: *Chem. High. polymer*, 18, 183 (1961), 19, 219 (1962)).

On the contrary the specific volume versus temperature curves show anomalous behavior when aromatic acid anhydrides are used as curing agents.

This anomaly is explained reasonably by assuming that the crosslinking is accompanied with the increase of the occupied volume of the resin.

* Research Laboratory, Mitsubishi Electric Mfg. Co. (Minamishimizu, Amagasaki, Hyogo)