レゾルシンの活性点としては、2, 4, 6 の3個があり、3・1で述べた如く、2位置に反応した場合にはこの領域の吸収が消失するという事実から、初期には4位置に入り、その後2位置に入るためとも考えられる。また、4, 6両位置に反応した場合については標準物質が入手出来ず検討出来なかったが、4位置のみの時と比較して吸光係数に大差なければ、やはりこのような現象を示すことになるかと推定される。

また40°Cの場合の極大値が低いという点に関しては、レゾルシンとホルムアルデヒドの反応と、メチロール基とレゾルシンの反応と2段階あることも考慮の必要があるものと考えられる。赤外吸収スペクトル的にメチロール基の追跡を行なうことは、前述の如くホルムアルデヒドの吸収が妨害となり行なえなかったが、40°C—300分反応のスペクトルを見ると、1020 cm⁻¹にメチロール基と思われる吸収が残存し、この考え方の可能性を示している。

る。

図12のF/R=0.5の場合にも同様の傾向が見られ、50°Cの場合には30~120分でlog D₉₈₀と反応時間の間に直線関係が見られる。

980 cm⁻¹の吸収の生成速度に関しては点数が少ないので信頼すべき値は得られないが、参考のため50°Cの場合について計算して見ると、F/R=0.7のとき64.8×10⁻⁴/min, F/R=0.5のとき82.6×10⁻⁴/minという値が得られ、960 cm⁻¹の減少速度よりはるかに大きな値であった。標準偏差は、両者とも6.6×10⁻⁴/minであった。

終りに、本研究の発表を許可された不動産化学工業(株)ならびに日本化薬(株)上司のかたがた、御指導をいただいた東京大学工学部鎌田仁教授に感謝いたします。

三フッ化ホウ素アミン錯体によるエポキシ樹脂の硬化^{*1}

(昭和45年3月11日受理)

佐伯 健作・加門 隆・斎藤 和美^{*2}

エポキシ樹脂の三フッ化ホウ素-モノエチルアミン(BF₃-MEA)、三フッ化ホウ素-ピペリジン(BF₃-PIP)、三フッ化ホウ素-トリエチルアミン(BF₃-TEA)、三フッ化ホウ素-アニリン(BF₃-An)錯体による硬化条件(硬化温度、硬化剤量)の硬化および硬化物におよぼす影響を検討した。

硬化開始温度はBF₃-An<BF₃-MEA<BF₃-PIP<BF₃-TEAの順に高くなった。

硬化物の架橋密度(熱変形温度)は硬化開始温度以上の硬化温度で、硬化温度が低いほど、硬化剤量が少ないほど高くなる。しかし、硬化剤量が或る量以下では活性点が網目構造に束縛され硬化が非常に遅くなり未硬化であり、硬化温度が低いとき硬化剤の活性化が不充分で未硬化となる。このために、全ての硬化剤で最大の架橋密度(熱変形温度)となる硬化条件が認められた。

エポキシ樹脂の種類による相違はグリシジルエーテル型樹脂(DGEBA)より脂環族エポキシ樹脂(EMC)の方が硬化開始温度が低く、硬化速度も大きい。また最大架橋密度のときもEMCの方がHDTが高い。

1 緒 言

エポキシ樹脂の硬化剤には主としてポリアミンや酸無水物などの橋かけ剤が用いられ、これらはエポキシ基とポリ付加反応によって硬化する。

三フッ化ホウ素(以下BF₃と略す)のアミン錯体はエポキシ基の開環重合触媒と考えられており、その使用量が数%であるため、その硬化物の物性は硬化条件(硬化温度、硬化剤量、硬化時間)に大きく影響される。

また、これらはある温度以上になるとエポキシ樹脂に対して活性になるが、この温度以下では比較的安定で、一度硬化温度になると連鎖反応で速やかに硬化する——潜在性硬化剤として興味もたれている¹⁾。

BF₃-アミン錯体を硬化剤に用いたとき、ドナーであるアミンの種類によってエポキシ樹脂との反応性および硬化した樹脂の性質

に大きな影響を与える。現在、これらのアミン錯体は脂肪族、芳香族の第1, 第2, 第3アミンなど多くのものが硬化剤となるといわれているが、比較的詳しく報告されているものはモノエチルアミン錯体がほとんどであり¹⁾、(本研究中にBF₃-芳香族アミン錯体をエポキシ樹脂の硬化剤とした硬化の報告が二、三なされた²⁻⁵⁾)他のアミン錯体による硬化および硬化物におよぼす硬化条件の影響についての詳細な報告はほとんどない。

そこで著者らはBF₃-アミン錯体のうちモノエチルアミン(BF₃-MEAと略す)、ピペリジン(BF₃-PIP)、トリエチルアミン(BF₃-TEA)、アニリン(BF₃-An)錯体をそれぞれ脂肪族第一、第二、第三アミン、芳香族第一アミン錯体の代表として用い、タイプの異なる二種のエポキシ樹脂に対するその硬化剤量、硬化温度の硬化および硬化物におよぼす影響について検討した。

硬化度および最終硬化物の架橋度の測定には一種の二次転位温度を与え、同時に実用上耐熱温度を与える熱変形温度(HDTと略す)によった⁶⁾。エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂ではゲル化

*1 この報文を「エポキシ樹脂の硬化に関する研究(第1報)」とする。

*2 Kensaku SAEKI, Takashi KAMON, Kazumi SAITO 京都市工業試験場：京都市南区西九条南田町。

1) H. Lee and K. Neville "Handbook of Epoxy Resins" McGraw Hill Corp., New York (1967) p.11~2, 他。

2) P. Nowak, M. Saure, *Kunststoffe*, 54, 557 (1964).

3) P. Nowak, M. Saure, *ibid*, 55, 701 (1965).

4) З. А. Зувкова et. al., *Пласт. Массы* № 3, 24 (1965).

5) C. H. Smith, *Modern Plastics*, 46 [3], 118 (1969).

6) 文献1)のp.6~25.

図 3 硬化温度 150°C における HDT と硬化時間の関係
(硬化剤量 9 mol %)

図 4 硬化温度 170°C における HDT と硬化温度の関係
(硬化剤量 9 mol %)

まず、 BF_3 -アミン錯体が熱でアミンと BF_3 に分解し、生成した BF_3 が触媒となってエポキシ樹脂がカチオン重合する⁹⁾。しかし、最近、Harris ら⁸⁾、伊藤ら¹⁰⁾により別の機構が提案された。これによると BF_3 -アミン錯体からの水素の引抜きによって生ずるオキソニウムカチオンによって重合を開始するというものである。

第三アミン錯体では活性水素をもたないため第三アミンのアルキル基の α -水素の引き抜きによると考えられている。

先に示したように、本実験では、BF₃-アミン錯体による反応開始温度の順は Harris らの結果⁹⁾と一致した。そして、An, MEA, PIP, TEA のイオン定数 (pK_a) がそれぞれ 4.58, 10.63, 11.22, 10.65 であり¹¹⁾, TEA を除けば反応開始温度は pK_a の順となる。しかし、第三アミンであり活性水素をもたない BF₃-TEA はその pK_a が MEA とほぼ同じで PIP より低いにもかかわらず、その開始温度は高い。BF₃-アミン錯体そのものの分解温度は BF₃-An, -MEA, -secBu₂NH ではそれぞれ 160°C (ごく一部), 200°C (ごく一部), 100°C 以下と報告されており⁹⁾, 分解温度と硬化開始温度との差が大きく、その順も一致しない。また DGEBA より塩基性の大きい内部エポキシ化樹脂である EMC の方が反応開始温度が低く、反応開始が BF₃ とアミンの熱分解によるならば、樹脂の種類による差はないと考えられる。これらの結果は、反応の開始機構が Lee らの機構⁹⁾によるよりは Harris らの機構⁹⁾に近い機構で硬化するものと推定される。

BF₃-PIP による DGEBA の硬化では遅延反応が認められた。BF₃-脂肪族第二アミンは常温でも不安定であることが知られており¹²⁾, BF₃-PIP のみが常温で安定なことから何らかの副反応が起ころのではないかと考えられるが詳細は明らかでない。

3.2 硬化条件の硬化物におよぼす影響

エポキシ樹脂ではゲル化後、可溶性樹脂と不溶性樹脂との混合系の反応となり、さらに硬化が少むと大部分不溶性の架橋樹脂間の反応となる¹³⁾。このため BF_3 -アミン錯体のような触媒型硬化剤による硬化ではポリ付加型の硬化剤に比して活性点が少ないので、その硬化剤量および硬化温度が最終硬化物の架橋密度、物性に大きな影響を与えると考えられる。図 1~4 に示したように一定の硬化条件（一定の硬化剤量・硬化温度）では架橋密度（HDT）は平衡に達し、以後硬化時間を長くしても HDT は変わらない。

そこで、BF₃-アミン錯体の種類および硬化条件と架橋密度との関係を検討した。これらの結果 DGEBA を用いたものを図 5~8 に、EMC を用いたものを図 9~11 に示す。これらは硬化物の大部分が平衡に達した 30 時間硬化したものである。

硬化剤量の HDT におよぼす影響: いずれの BF_3 -アミン錯体もそれぞれの硬化温度で HDT が最大となる硬化剤量が見出された。この硬化剤量はほとんどの場合 3~9 mol % で、ポリアミン硬化剤を用いたとき、最大の HDT が得られる硬化剤量はアミン

- 9) H. Lee, K. Neville, *SPEJ.*, 16, 315 (1960).
- 10) 伊藤, 岡橋, 工化, 71, 1099 (1968).
- 11) 松浦 “イオン定数” p. 134, 138~9, 丸善 (1963).
- 12) J. F. Brown Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1219 (1952).
- 13) 加倉井, 野口, 工化, 65, 827 (1962).

図 5 $\text{BF}_3\text{-MEA}$ の硬化剤量の HDT におよぼす影響

(硬化時間 30 時間, DGEBA)

図 6 $\text{BF}_3\text{-PIP}$ の硬化剤量の HDT におよぼす影響

(硬化時間 30 時間, DGEBA)

図 7 $\text{BF}_3\text{-TEA}$ の硬化剤量の HDT におよぼす影響

(硬化時間 30 時間, DGEBA)

図 8 $\text{BF}_3\text{-An}$ の硬化剤量の HDT におよぼす影響

(硬化時間 30 時間, DGEBA) およびエチレングリコール添加量の HDT におよぼす影響

図 9 $\text{BF}_3\text{-MEA}$ の硬化剤量の HDT におよぼす影響

(硬化時間 30 時間, EMC)

図 10 $\text{BF}_3\text{-PIP}$ の硬化剤量の HDT におよぼす影響

(硬化時間 30 時間, EMC)

基の活性水素とエポキシ基が当モルのときであり¹⁴⁾、触媒型硬化剤である BF_3 -アミン錯体では非常に少ない (ただし、硬化温度が低すぎると硬化剤が充分活性とならないため 30 時間では硬化は平衡に達しない。また $\text{BF}_3\text{-MEA}$ による EMC の硬化は反応が激しすぎて本実験に示した硬化温度、硬化剤量以上では発泡するため測定用の試料が得られなかった)。この最大値となる硬化剤量は硬化温度が高くなるほど少ない方へ移動した。また、そのときの HDT は硬化温度が高いほど低くなった。

これは生長中のエポキシ基のカチオンと開始剤から生成したアニオンの結合による停止によるものと考えられる。この停止反応は十分に明らかではないが、Worsfold ら¹⁴⁾ のエチレンオキサイドの四塩化スズ触媒による重合の停止反応と類似の機構をとるものと考えた。したがって、硬化剤量が多いほど停止反応が多く起こり、架橋密度が低下して HDT が低くなる。硬化剤量が少なきときは硬化速度が遅いため、なお硬化が不充分であり、硬化剤量と HDT との間に最大値が認められる。この停止反応は高温ほど

14) H. Lee, K. Neville, "Epoxy Resin", McGraw Hill Corp., New York (1957) p.64.

15) D. J. Worsfold, A. M. Eastham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 897, 900 (1957).

図 11 BF_3 -TEA の硬化剤量の HDT におよぼす影響
(硬化時間 30 時間, EMC)

速度は速くなり、硬化温度が高いほど HDT の最大値は硬化剤量の少ない方へ移動し、しかも低い HDT を与えるものと考えられる。

硬化温度の HDT におよぼす影響：硬化開始温度以上の硬化温度では、硬化温度が高いほど HDT は低下する。

Fisch ら¹⁶⁾によるとポリアミンや酸無水物などのポリ付加型硬化剤では硬化温度が高いほどガラス転移温度 (T_g) が高くなり、最終的にはある一定の T_g となることが示されている。しかし BF_3 -アミン錯体は重合触媒としてエポキシ樹脂を硬化するため活性点が少なく、連鎖反応的に硬化するため硬化温度が高いほど初期の硬化速度が大きいため、Cuthrell¹⁷⁾ が示しているように架橋密度が不均一となるため HDT が低くなる。さらに先に示したように硬化温度が高くなると触媒残渣などとの再結合などによる停止反応の速度が大きくなると考えられ、このために架橋密度が低下し、HDT が低下すると推定される。

BF_3 -アミン錯体の HDT におよぼす影響：それぞれの錯体の開始温度が異なり、3・1 に示すように、第 1, 第 2, 第 3 アミンの順に高く、この硬化温度のためにその最高の架橋密度 (HDT) が

低くなっていく。

以上のように BF_3 -アミン錯体による硬化はその硬化の開始機構が硬化物の架橋密度にも大きく影響することが認められた。

BF_3 -An による硬化物の HDT は非常に低い。これはエチレングリコール溶液として用いたものでその影響と考えられる。そこで BF_3 -An 量を 3 mol % 一定とし、40°C でエチレングリコール量を変えて硬化した。その結果も図 8 に示した。この結果、硬化剤量はエチレングリコール量とはよく一致し、HDT の低下はエチレングリコールの添加量の増加によるものであった。

エポキシ樹脂の種類の影響：最高の HDT は DGEBA より EMC の方が高く、硬化剤量の影響も大きく、硬化温度の影響は両樹脂ともにあまり変わらなかった。

樹脂の構造の異なるとき、架橋密度を HDT (または転移温度) で比較できない。しかし、ほぼ完全に硬化したとき、一般に EMC より DGEBA が HDT は低い¹⁸⁾。これはエポキシ当量が EMC (140) より DGEBA (193) の方が大きく、また EMC は内部エポキシ構造のため架橋間分子量が小さく、細かい網目構造をとるためと考えられる。 BF_3 -アミン錯体により硬化した樹脂も、最高の HDT の得られる硬化条件では EMC の方が高い HDT を示し、両樹脂はほぼ近い硬化度に達していると思われる。

硬化剤量の影響が EMC の方が大きいのは、そのエポキシ基のカチオン重合性が大きく、またエポキシ当量が小さいため硬化中細かい網目構造をとって硬化するためと考えられる。

4 総 括

1. BF_3 -アミン錯体の種類により硬化開始温度が異なり、 BF_3 -An < BF_3 -MEA < BF_3 -PIP < BF_3 -TEA の順に高かった。

2. 同じ BF_3 -アミン錯体に対しては EMC の方が DGEBA よりも活性であった。

3. 架橋密度 (HDT) は硬化温度が低いほど、硬化剤量が少ないほど大であった。これは生長中の活性カチオンの硬化剤より生成するアニオンによる停止反応のためと推定された。しかし、それぞれの BF_3 -アミン錯体には硬化開始させる最低温度があり、また適当な硬化速度を得るための最低硬化剤量があり、このために硬化剤条件と HDT の間には最大値が認められた。

4. この最大の HDT は EMC が DGEBA より高く、また、硬化条件の HDT におよぼす影響も EMC の方が大きかった。

終わりに本研究の硬化剤の一部を御提供いただいた橋本化成工業 (株) エポキシ樹脂の一部を御提供いただいたチッソ (株) に感謝します。

(昭和 41 年 4 月第 19 回日本化学会年会, 昭和 41 年 9 月第 16 回熱硬化性樹脂討論講演会発表)

18) 例えば, 文献 1) p. 12-16~22.

16) W. Fisch, W. Hofmann, R. Schmid, 155th ACS meeting preprint-Organic Coating and Plastics Chemistry, 28, [1], 410 (1968).

17) R. E. Cuthrell, *J. Applied Polymer Sci.*, 12, 955 (1968).