エポキシ樹脂の硬化に関する研究 (VIII)

脂肪族第三アミンによるフェニル
クリシジルエーテルの重合

齊藤勝義*・加門 隆*・三輪泰彦*・佐伯健作*

The Curing of Epoxy Resins (VIII)

Polymerization of Phenyl Glycidyl Ether
by Tertiary AlkylaminesKathuyoshi SAITO*, Takashi KAMON*,
Yasuhiko MIWA* and Kensaku SAEKI*

Abstract

In order to elucidate the reaction of epoxy resin with aliphatic tertiary alkylamines, the bulk polymerization of phenyl glycidyl ether, a model compound of epoxy resin, by the aliphatic tertiary alkylamines was investigated kinetically in the absence of solvent at the temperature range of 40~120 °C as the autocatalyzed reaction.

The rate constants of these reaction were as in the following order *N,N*-dimethylalkylamine > *N,N*-dimethylcyclohexylamine > *N,N*-dimethylbenzylamine > *N,N*-diethylalkylamine > *N,N*-dipropylalkylamine.

On the *N,N*-dimethylalkylamine systems, the rate constants were a little affected on the value of pK_a for the amines.

The activation energies of these reactions were found 13.5~14.5 Kcal/mol for the *N,N*-dimethylalkylamines, 12.11 Kcal/mol for the *N,N*-dimethylcyclohexylamine, 11.78 Kcal/mol for the *N,N*-dimethylbenzylamine and 3~9 Kcal/mol for the *N,N*-diethylalkylamines, respectively.

N,N-diethylbenzylamine and *N,N*-dipropylbutylamine did not react with phenyl glycidyl ether in these experimental conditions.

From these results, it is concluded that the effect of steric hindrance of aliphatic tertiary alkylamines on the bulk polymerization might be large.

要 旨

脂肪族第三アミンによるエポキシ樹脂の硬化反応の知

見を得るために、この樹脂のモデル化合物であるフェニルグリシジルエーテル (PGE) と第三アミンとを無溶媒下、温度 40~120°C の範囲で反応を行なった。反応は自

昭和 52.10.14 受理

* 京都市工業試験場

京都市南区西九条南田町 1 の 2

* The Kyoto Municipal Research Institute for Industry
Minamida-cho, Nishikujo, Minami-ku, Kyoto, Japan

触媒で進行し、その反応速度定数は直鎖の N, N -ジメチルアルキルアミン $> N, N$ -ジメチルシクロヘキシルアミン $> N, N$ -ジメチルベンジルアミン $>$ 直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミン $>$ 直鎖の N, N -ジプロピルブチルアミンの順であった。

直鎖の N, N -ジメチルアルキルアミンにおいてアルキル基の炭素数 4~12 の範囲内では、反応速度定数は pK_a の値により幾分の影響を受けた。

活性化エネルギーは直鎖の N, N -ジメチルアルキルアミンでは 13.5~14.5 Kcal/mol, N, N -シクロヘキシルアミンでは 12.11 Kcal/mol, N, N -ジメチルベンジルアミンでは 11.78 Kcal/mol, 直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミンでは 3~9 Kcal/mol であった。また本実験の条件下では N, N -ジエチルベンジルアミンと N, N -ジプロピルブチルアミンは反応しなかった。これらの結果から、脂肪族第三アミンと PGE の重合による反応性は第三アミン間の分子の大きさ、形による立体構造因子の影響が大きいことを示している。

1. 緒 言

第三アミン類は古くから知られたエポキシ樹脂の硬化剤であり、エポキシ樹脂の硬化反応の研究は数多くなされている¹⁾²⁾。またエポキシ樹脂のモデル化合物の1つであるフェニルグリシジルエーテルと第三アミンを触媒とする重合の研究^{3~8)}はいくつかあるが、ほとんどは水、アルコール溶媒下で行なわれ、無溶媒下の反応は少ない。第三アミンによるエポキシ樹脂の硬化機構は最初 Narracot⁹⁾によって、第三アミンがエポキシ基のアニオン重合触媒となると言われ、その後、フェニルグリシジルエーテルの第三アミンによる硬化の機構が多くの人々によって研究された⁷⁾⁸⁾。しかし実際に第三アミンとフェニルグリシジルエーテルの重合反応における挙動は明確化されているとはいえない。

本研究ではエポキシ樹脂の硬化のモデル反応としてフェニルグリシジルエーテルに 11 種類の構造の異なる脂肪族第三アミンを触媒として、無溶媒下で重合させて速度論的な取り扱いを行ない、その硬化機構を検討し、また第三アミンの構造と反応性について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

フェニルグリシジルエーテル (以下 PGE と称す) はフェノールとエピクロヒドリンを苛性ソーダの

存在下で反応させて作り、脱水後、減圧蒸留で 108°C/8 mmHg の蒸留分を赤外吸収スペクトルで水酸基の存在しない事を確認した後に重合に使用した。

N, N -ジメチルアルキルアミンは Clarke の方法⁹⁾で、各々の相当する第一アミンとホルマリンの反応により合成した。 N, N -ジエチルアルキルアミンは常法の各々の相当するアルコールを臭素化し、エタノール中で第二アミンと反応させ合成した。 N, N -ジメチルベンジルアミンと N, N -ジエチルベンジルアミンはジメチルアミンおよびジエチルアミンとベンジルクロライドから合成した。ただし、トリエチルアミン、 N, N -ジプロピル- n -ブチルアミンは市販品を蒸留して使用した。

使用した脂肪族第三アミンの種類は N, N -ジメチル- n -ブチルアミン (DMnBA), N, N -ジメチル- n -オクチルアミン (DMnOA), N, N -ジメチル- n -ドデシルアミン (DMnDA), N, N -ジメチルベンジルアミン (DMBA), N, N -ジメチルシクロヘキシルアミン (DMcyHA), トリエチルアミン (TEA), N, N -ジエチル- n -ブチルアミン (DEnBA), N, N -ジエチル- n -オクチルアミン (DEnOA), N, N -ジエチル- n -ドデシルアミン (DEnDA), N, N -ジエチル-ベンジルアミン (DEBA), N, N -ジプロピル- n -ブチルアミン (DPnBA) で、これらの沸点 (実験値) とそのイオン定数 (pK_a) を表-1 に示す。

Table 1. Boiling point and dissociation constant (pK_a)* for curing agent

Curing agent	Structure	Property		
	$R-N\langle \begin{smallmatrix} R' \\ R' \end{smallmatrix} \rangle$	$R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$	$R' = H$	
	R	b. p.	pK_a	pK_a
DMnBA	$CH_3(CH_2)_3-$	94~6°C	10.02	10.59
DMnOA	$CH_3(CH_2)_7-$	189~90°C		10.65
DMnDA	$CH_3(CH_2)_{11}-$	127~8°C/8mmHg		10.63
DMcyHA	-	160°C		10.64
DMBA	-CH ₂ -	176~9°C	8.93	9.32
TEA	C_2H_5-	89~89.5°C	10.65	10.63
DEnBA	$CH_3(CH_2)_3-$	135~6°C		10.59
DEnOA	$CH_3(CH_2)_7-$	101~3°C/19mmHg		10.65
DEnOA	$CH_3(CH_2)_{11}-$	121~3°C/2mmHg		10.63
DEBA	-CH ₂ -	81~3°C/10mmHg	9.48	9.32
DPnBA	$CH_3(CH_2)_2-$	174~6°C		10.63

* M. Kotake : Constants of Organic Compounds-Series of Comprehensive Organic Chemistry, Asakura Publishing Co. Ltd., (1963), pp 584~613

2.2 測定

PGE (0.1 mol) と各種第三アミン (0.009 mol) の混合物を無溶媒下において 40~120°C の中で適当なる温度で、窒素ふんい気下で反応させた。所定温度で反応させ所定時間ごとに取り出した試料を Varhalt 法によりエポキシ基含有量の定量を行ない、エポキシ基反応率を調べた。

反応生成物であるオリゴマーの赤外吸収スペクトルを赤外分光器 (株) 島津製作所製 IR-27G) を用いて 4,000~600 cm^{-1} の領域で測定した。またこのオリゴマーは氷点降下法によって分子量を測定した。

Fig. 1. Polymerization of PGE by DMnBA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DMnBA, 0.009 mol; A, 40°C; B, 45°C; C, 50°C

Fig. 2. Polymerization of PGE by DMnOA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DMnOA, 0.009 mol; A, 40°C; B, 45°C; C, 50°C

2.3 実験結果

PGE の 0.1 mol と各種第三アミン 0.009 mol を無溶媒重合した時のエポキシ基の反応率と、反応時間との関係について種々の重合温度で行った結果を図-1~図-9に示す。エポキシ基反応率は(1)式より求めた。

$$\text{エポキシ基反応率} = [E_q]_0 - [E_q]_t / [E_r]_0 \quad (1)$$

$[E_q]_0$, $[E_q]_t$ は、それぞれ反応初期および t 時間後のエポキシ価である。

図-1~図-9 において、エポキシ基反応率は反応時間と共に減少しており、反応速度定数を求めるための適当な曲線は N, N -ジメチルアルキルアミンにおいては反応

Fig. 3. Polymerization of PGE by DMnDA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DMnDA, 0.009 mol; A, 45°C; B, 50°C; C, 55°C

Fig. 4. Polymerization of PGE by DMcyHA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DMcyHA, 0.009 mol; A, 60°C; B, 65°C; C, 70°C

Fig. 5. Polymerization of PGE by DMBA at various temperatures. PGE, 0.1mol; DMBA, 0.009mol; A, 60°C; B, 65°C; C, 70°C

Fig. 7. Polymerization of PGE by DEnBA at various temperatures. PGE, 0.1mol; DEnBA, 0.009mol; A, 80°C; B, 100°C; C, 120°C

Fig. 6. Polymerization of PGE by TEA at various temperatures. PGE, 0.1mol; TEA, 0.009mol; A, 70°C; B, 80°C; C, 90°C

Fig. 8. Polymerization of PGE by DEnOA at various temperatures. PGE, 0.1mol; DEnOA, 0.009mol; A, 80°C; B, 100°C; C, 120°C

温度が 40~55°C であり、シクロ環およびフェニル基の入った第三アミンでは反応温度が 60~70°C であり、*N,N*-ジエチルアルキルアミンにおいてはさらに高い 80~120°C であった。しかし、本実験に使用した第三アミンの中で DEBA と DPnBA では、本実験の反応温度範囲内では反応率の時間曲線が得られなかった。

3. 考 察

3.1 反応機構

第三アミンによる重合機構はエポキシ基のアニオン重

合であることが示されており、この場合は開環反応が主反応であり、一次反応となるはずである。そこで図-1~図-9 の結果を一次反応で進行するものと仮定して (2) 式を用いて解析した。一例として DMnBA を用いた結果を図-10 に示す。

$$\ln(1-x/a) = -k_1 t \quad (2)$$

x/a はエポキシ基の反応率、 a はエポキシ基の初濃度 (mol), t は反応時間 (min), k_1 は一次反応速度定数 (min^{-1}) である。この結果、すべての重合条件において原点を通る直線とはならず曲線を示している。これは明ら

Fig. 9. Polymerization of PGE by DEnDA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DEnDA, 0.009 mol; A, 80°C; B, 100°C; C, 120°C

Fig. 10. First order plots for the polymerization of PGE (0.1 mol) by DMnBA (0.009 mol) at various temperatures. A, 40°C; B, 45°C; C, 50°C

かに一次反応とは認められない。

図-1～図-9のエポキシ基反応率-反応時間曲線を観察するとS字曲線を示すものがある。またPGEと第三アミンの重合生成物を減圧蒸留により未反応のPGEと第三アミンを除去したものについて氷点降下法(無水ベンゼンを溶媒とする)により分子量を測定すると約750

Fig. 11. IR spectra of the oligomers obtained with *N,N*-triethylamine of 0.009 mol and PGE of 0.1 mol at 90°C for 16 hrs, before and after the bulk polymerization. A, before polymerization B, after polymerization

～1,300 の範囲であった。このことは第三アミンを触媒とするPGEのオリゴマーは5～4個⁸⁾, または6～8個⁹⁾の重合物といわれているのとは一致する。

またTanaka⁹⁾らはPGEと*N,N*-ジメチルベンジルアミンの重合物の赤外吸収スペクトル分析により, 1,675 cm⁻¹にtrans-alkeneの二重結合の伸縮振動, 1,650 cm⁻¹にcis-alkeneの二重結合の伸縮振動, 1,405 cm⁻¹にCHの面内変角振動, 955 cm⁻¹にCHの面外変角振動が測定されると指摘しているが, 本研究においても図-11に示すようにPGEとTEAの重合物に同じようなパターンが観察された。また他の第三アミンを用いた時も同じようなパターンが観察された。これらの結果からPGEと第三アミンの重合機構は, 既報¹¹⁾にも記載したようにTanakaらにより提案されている(3)～(7)式と思われる。

これらの事を考慮して、PGE と第三アミンとの重合反応を自触媒反応によって進行するものと仮定して(8)式を用いてプロットすると図-12～図-15 のようになる(代表的な第三アミン4種類)。

$$1/a+c\ln a(c+x)/c(a-x)=k_a t \quad (8)$$

a は PGE の初濃度 (mol), x は t 分後における PGE

の反応率 (mol), c は第三アミンの初濃度 (mol), $c+x$ は t 分後における触媒の濃度 (mol), k_a は自触媒反応速度定数 ($\text{mol}^{-1}, \text{min}^{-1}$), t は反応時間 (min) である。

図-12～図-15 において、プロットは直線上にのり、 $1/a+c\ln a(c+x)/c(a-x) \sim t$ の関係は直線になったので、この反応機構は自触媒反応で進行しているものと断

Fig. 12. Autocatalyzed reaction for the polymerization of PGE by DMnBA at various temperature. PGE, 0.1 mol; DMnBA, 0.009 mol; A, 40°C; B, 45°C; C, 50°C

Fig. 14. Autocatalyzed reaction for the polymerization of PGE by TEA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; TEA, 0.009 mol; A, 70°C; B, 80°C; C, 90°C

Fig. 13. Autocatalyzed reaction for the polymerization of PGE by DMBA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DMBA, 0.009 mol; A, 60°C; B, 65°C; C, 70°C

Fig. 15. Autocatalyzed reaction for the polymerization of PGE by DEnBA at various temperatures. PGE, 0.1 mol; DEnBA, 0.009 mol; A, 80°C; B, 100°C; C, 120°C

Table 2. Rate constants (k_a) for the polymerization of PGE by tertiary amines at various temperature.

Temp.		40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C
$k_a \times 10^{-3} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$								
Amines								
DMnBA		6.2	8.6	12.2				(42.4)
DMnOA		6.2	8.8	12.7				(46.5)
DMnDA			6.3	8.6	12.0			(30.2)
DMBA						8.3	10.9	15.4
DMcyHA						10.2	13.4	17.4

Temp.		70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C
Amines							
TEA		6.1	8.4	12.3			
DEnBA		(5.7)	6.4		8.0		9.5
DEnOA		(4.7)	5.5		7.5		9.8
DEnDA		(4.6)	5.4		7.2		9.3
DEBA		0					
DPnBA		≐0					

() Reference date from Arrhenius plot

定し、各第三アミンの反応速度定数 k_a を(8)式により求め表-2 に示す。

Arrhenius 式(9)を使用して $-\log k_a \sim 1/T$ をプロットしたものが図-16 と図-17 である。明らかに直線性が認められ、この傾きにより活性化エネルギーを求めたものを表-3 に示す。

$$k_a = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

k_a は速度定数、 R はガス定数、 T は絶対温度で表わした反応温度、 A は頻度定数、 E は活性化エネルギーである。

3.2 反応性

第三アミンと PGE の反応は前述の(3)~(7)式のような機構を取ること、および既報¹¹⁾¹⁴⁾からも反応速度はアミンの塩基性の強さ(pKa)およびその分子構造に関係があるものと思われ、これらの点について検討した。(実際に第三アミンの pKa の得られないものが多いので、第一アミンの pKa を参考にして考察した)。

直鎖の *N,N*-ジメチルアルキルアミンについてのアルキル基の長さおよび pKa が反応速度に与える影響についてみると、表-2 より反応温度 40~55°C の範囲において k_a は $\text{DMnOA} \geq \text{DMnBA} > \text{DMnDA}$ の順となる。これらの第三アミンの pKa を表-1 より推定するとほぼ同じ程度の強さであり、pKa は反応速度に対してほとんど関係しないと思われる。しかし、DMnDA は DMnBA や DMnOA よりも k_a はかなり小さくなっている。これは pKa が反応速度に与える影響よりもアルキル基の

Fig. 16. Temperature dependence of rate constant for the polymerization of PGE by *N,N*-dimethylalkylamines **Fig. 17.** Temperature dependence of rate constant for the polymerization of PGE by *N,N*-diethylalkylamines. 1, TEA 2, DEnBA 3, DEnOA 4, DEnDA**Table 3.** Activation energy (E) for the polymerization of PGE by various tertiary amines.

Amines	E (Kcal, mol ⁻¹ .)	Amines	E (Kcal, mon ⁻¹ .)
DMnBA	13.60	TEA	8.67
DMnOA	14.40	DEnBA	3.10
DMnDA	14.29	DEnOA	3.98
DMBA	11.78	DEnDA	3.74
DMcyHA	12.11		

長さによる立体的因子の影響の方が大きく左右しているものと思われる。

表-3 による活性化エネルギー (E) は、DMnBA で

は 13.6 Kcal/mol, DMnOA では 14.40 Kcal/mol, DMnDA で 14.29 Kcal/mol である。

フェニル基の入った DMBA とシクロヘキシル環の入った DMcyHA との比較においては, 反応温度 60~70°C の範囲では k_a は表-2 より明らかに DMcyHA > DMBA であり, pKa も同じように DMcyHA > DMBA である。 E は表-3 より DMcyHA では 12.11 Kcal/mol, DMBA では 11.78 Kcal/mol であり, pKa が K_a に与える影響は前述の直鎖の N, N -ジメチルアルキルアミンの場合よりも顕著に現われていると思われる。また前述の直鎖のアルキル基のみから成る第三アミンよりも DMcyHA, DMBA の方が k_a , E 共に小さい値を示すのはフェニル基, シクロヘキシル環による立体障害を起こしているものと思われる。

直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミンについてのアルキル基の長さおよび pKa が反応速度に与える影響についてみると, 一般に N, N -ジメチルアルキルアミンより反応温度は高く, TEA では 70~90°C, DEnBA, DEnOA, DEnDA では 80~120°C の範囲である。

k_a は表-2 より明らかに反応温度 70~100°C では TEA > DEnBA > DEnOA > DMnDA の順である。しかし, 反応温度が 120°C の時のみ DEnOA > DEnBA > DEnDA の順となる。その値の差は非常に小さい。 E は表-3 より DEnBA では 3.10 Kcal/mol, DEnOA では 3.98 Kcal/mol, DEnDA では 3.74 Kcal/mol であり, DEnOA > DEnDA > DEnBA の順となり, N, N -ジメチルアルキルアミンの場合と同じような傾向を示している。

N, N -ジエチルアルキルアミンの中で最もアルキル基の短い TEA は他の直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミンよりも k_a , E 共に大きな値を示している。TEA と他の直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミンとは pKa は大体同じ位であるにもかかわらず, TEA の k_a , E 共に他の直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミンと比較して大きいことは明らかにアルキル基の長さが長くなると立体障害による反応性の差が生じていることを示している。これは PGE とジアミン¹²⁾¹³⁾, PGE とアニリン¹³⁾ との反応におけるアルキル基の効果と同じように立体的因子によるものである。

N, N -ジメチル系, N, N -ジエチル系の反応性の比較においては表-2 の 70°C の所に記入した k_a の推定値をみると, N, N -ジメチル系から N, N -ジエチル系になると k_a は約 1/10 に低下するものと思われる。また DMBA と DEBA について見ると, pKa は DEBA > DMBA であるにもかかわらず, DEBA は本実験範囲内では反応しなかった。また N, N -ジプロピル系の代表的

な DPnBA も同様であった。

これらの結果より明らかに脂肪族第三アミンと PGE の重合においては pKa の影響よりもアルキル基の長さ, または N, N -ジメチル-, N, N -ジエチル-, N, N -ジプロピル-のようにアミンの側鎖の影響による立体障害により反応性の低下が顕著に認められる。

既報¹¹⁾による脂肪族第三アミンによるエポキシ樹脂の硬化における硬化条件が橋かけ密度に及ぼす影響について HDT を用いて検討した結果, pKa は橋かけ密度, 硬化物の橋かけ密度にもほとんど影響しなかった。

しかし, PGE と脂肪族第三アミンの重合において詳細に検討すると

(1) 直鎖の N, N -ジメチルアルキルアミン, 直鎖の N, N -ジエチルアルキルアミンを触媒とする PGE の重合においては, アルキル基の炭素数 4~12 の範囲内では pKa が反応速度に及ぼす影響はほとんどなく, むしろ炭素数の増加と共に反応速度は立体的因子により小さくなる傾向を示している。

(2) アルキル基の代りにフェニル基またはシクロヘキシル環の入った第三アミンでは, 反応速度はアミンの立体障害により小さくなるか, 反応しなくなる。

(3) N, N -ジメチルアルキルアミン, N, N -ジエチルアルキルアミン, N, N -ジプロピルアルキルアミンと側鎖の炭素数が増加すると, 反応性はアミンの立体障害により急激に低下することが確認された。

文 献

- 1) H. Lee, K. Neville: Hand Book of Epoxy Resins, McGraw-Hill. Chap. 9, pp.2~3 (1967)
- 2) H. Lee, K. Neville: Epoxy Resins, McGraw-Hill, pp.94~6 (1957)
- 3) E. S. Narracott: Brit. Plastics, 26, 120 (1953)
- 4) L. Schechter and J. Wynstra: Ind. Eng. Chem., 48, 86, 94 (1956)
- 5) M. Lidarik, S. Stary and I. Mleziva: Vysokomol. Ekul. Soedirs., 5, 1748 (1963)
- 6) M. Lidarik, S. Stary N. Sorkalova and S. Pokorny: Kunststoff-Rundschau, 10, 498 (1963)
- 7) Y. Tanaka and H. Kakiuch: J. Polymer Sci., A 1, (4), 109 (1966)
- 8) Y. Tanaka and H. Kakiuch: J. Macromol. Soc., (CHEM) A1, (3), 471 (1967)
- 9) Clark: Beilsteins, Vol. 4, 1, 384
- 10) Anal. Chem., 26, 1367 (1957)
- 11) 加門 隆, 斎藤和美, 佐伯健作: 色材, 48, 158 (1975)
- 12) 加倉井敏夫, 野口達弥: 有合化, 18, 485 (1960)
- 13) 加倉井敏夫, 野口達弥: 工化誌, 63, 294 (1960)
- 14) 加門 隆, 斎藤和美, 佐伯健作: 色材, 48, 603 (1975)