

エポキシ樹脂の硬化剤

はじめに

エポキシ樹脂は、1938年、スイスの化学者 Pierre Castan により発見されて以来、1989年現在、国内では137,000トンが生産され、塗料、電気、土木建築、接着などの分野で利用されている。これはエポキシ樹脂の硬化物が機械的強度、耐薬性、電気絶縁性、接着性に著しく優れているためである。

また、一方、エポキシ樹脂は様々な硬化剤と組合せて硬化することができ、種々の特性を発揮させること

ができるためである。

本稿ではエポキシ樹脂硬化剤の種類と特長についてスリーボンド商品と対比させながら述べたい。

なお、エポキシ樹脂組成物は、スリーボンド 2000 シリーズがエポキシ樹脂本剤、スリーボンド 2100 シリーズがエポキシ樹脂の硬化剤、スリーボンド 2200 シリーズが一液性加熱硬化型エポキシ配合樹脂という商品で上市されている。

目次

はじめに	1
1. アミン類	2
1 - 1. 脂肪族アミン	2
1 - 2. 芳香族アミン	4
1 - 3. 変性アミン	4
2. ポリアミド樹脂	5
3. 三級および二級アミン	5
4. イミダゾール類	6
5. ポリメルカプタン硬化剤	6
5 - 1. 液状ポリメルカプタン	6
5 - 2. ポリスルフィド樹脂	6
6. 酸無水物類	8
7. 潜在性硬化剤	8
7 - 1. 三フッ化ホウ素-アミン錯体	8
7 - 2. ジシアンジアミド	8
7 - 3. 有機酸ヒドラジッド	9
8. 光・紫外線硬化剤	9
おわりに	10

表1 アミン系硬化剤の性質と性能

大分類	小分類	硬化剤名	性状	粘度 cps (25℃)	活性 水素 当量 (アミン 価)	液状エポ キシ樹脂 に対する 添加量 (phr)	比重 (g/ml) (20℃)	ポット ライフ 100g (バツ チ)	硬化条件		熱変形 温度 (℃)	適応性				備 考			
									温度 (℃)	時間 (分)		接着	積層	注型	塗料				
鎖状脂肪族ポリアミン	脂肪族ポリアミン	ジエチレントリアミン(DTA)	透明液	5.6	20.7	5~10 標準8	0.954	20分	常温~100	4日~30分	115					$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$			
		トリエチレントリアミン(TTA)	"	19.4	24.4	6~12 標準9	0.98	20~30分	常温~100	4日~30分	115					$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$			
		トリブチレントリアミン(TTBA)	"	51.9	27.1	7~14 標準12	1.00	30~40分	常温~100	7日~30分	115					$H_2N-CH_2-(NHCH_2)_3-NH_2$			
		ジプロペンジアミン(DPPDA)	"		29.0	12~15		20~30分	常温~200	7日~30分	110								
		ジエチルアミノプロピルアミン(DEAPA)	"		65.0	4~8 接着=8 注型=4 積層=6		1~4時間	65~115	4~1時間	85						$C_2H_5-N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$		
		AMINE 248	"	1000~3000	42.9	35	0.83	30分	常温~100	4日~30分	92						Rare Hexamethylenediamine		
	環状脂肪族ポリアミン	脂肪族ポリアミン	N-アミノエチルピペラジン(N-AEP)	"		43	20~22	0.984	20~30分	常温~200	3日~30分	103					$HN_2-CH_2CH_2-N(CH_2CH_2)_2-NH$		
			ラミロンC-260	"	60	31~33	31~33	0.945		80+150	2時間+2時間	150					$NH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$		
			Araldit HY-964	"	70		15~20	0.94	120分	常温	7日								
			メンセンジアミン(MDA)	"	19.0	42.5	22		6時間	80~130 130~200	2時間~30分 2+3時間	158						$H_2N-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$	
			イソフォロンジアミン(IPDA)	"	18.2	41	24	0.924	1時間	80+150	4+1時間	149						$NH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$	
			S Cure211	"			17~21	0.96	30分	常温~7	7日~2時間	47							
			" 212	"			12~16	0.96	40分	"	"	48							
			ワンダミンHM		m.p 40	53	30	0.94		60+150	3+2時間	150						$NH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$	
			1.3 BAC			35.5		1.05										$NH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2$	
			脂肪芳香族アミン	脂肪芳香族アミン	m-キシレンジアミン(m-XDA)	結晶性液		34.1	16~18	1.05	20分	常温~60	7日~1時間	115					CH_2NH_2 CH_2NH_2
					ショーアミンX	液状	68.0	33~34	16~18	1.05	20分	常温~60	7日~1時間	113					キシリレンジアミン
					アミンブラック	粘稠液	(50) 2000~6000		30~60	1.2	40分	"	"						キシリレンジアミン三重体
ショーアミンブラック	"	6000~10000				25~35	1.18	40分	"	"	116					"			
ショーアミンN	液状	5.0			(690)	25	1.18	80分	"	"	81					キシリレンジアミン誘導体			
" 1001	"	100.0				27	1.07		"	"	73					"			
芳香族アミン	芳香族アミン	メタフェニレンジアミン(MPDA)	固体	mp62	34	14~16	0.95	6時間	80+150	2+4時間	150					NH_2 NH_2			
		ジアミノジフェニルメタン(DDM)	固体	mp89	49.6	25~30	1.05	8時間	80+150	2+4時間	150					$H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2$			
		ジアミノジフェニルスルホン(DDS)	固体	mp175	62.1	30~35	1.33	約1年	110+200	2+4時間	180~190					$H_2N-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH_2$			

1 - 2 . 芳香族アミン (Three Bond 2163)

芳香族アミンは脂肪族アミンに比べて塩基性が弱いこと、芳香環の立体障害のため室温では硬化が遅く、一級アミンと二級アミンの反応の差が大きいこと、直鎖の高分子固体のB-ステージになり、硬化はほぼ停止する。一般に硬化は加熱が必要で、2段階に行われる。1段は発熱を少なくするように

80 前後の低めの温度で行い、2段目は高温 (150~170) で加熱する。

芳香族アミンはHDTが150~160 と耐熱性に優れ、機械的性質も優れ、強靱である。電気的特性も良く、耐薬品性、特に耐アルカリ性に優れ、耐溶剤性に優れた硬化剤である。

1 - 3 . 変性アミン

アミン硬化剤を変性することにより次のような特徴がある。

ポットライフを長くする。

硬化を速くまたは遅くする。

樹脂との相溶性を良くする。

硬化剤を液化する。

空気中の炭酸ガスと反応し難くする。

毒性や皮膚刺激性を少なくする。

樹脂への添加量が多くなり、秤量誤差が少なくなる。

などの作業性が改善される。

(1)アミンアダクト (ポリアミンエポキシ樹脂アダクト)

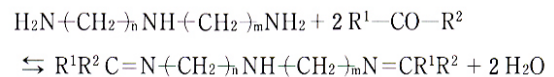
(Three Bond 2102、2131 B)

エポキシ樹脂と過剰のDETAなどポリアミンとを反応させ、エポキシ基をすべて消費すると残留アミノ基の活性水素を持つアミンアダクトができる。アダクトは分子量が大きいので、低揮発性でアミン臭が少なく、毒性が低く、発熱が小さく、

樹脂への配合が多く、秤量誤差が少ない。

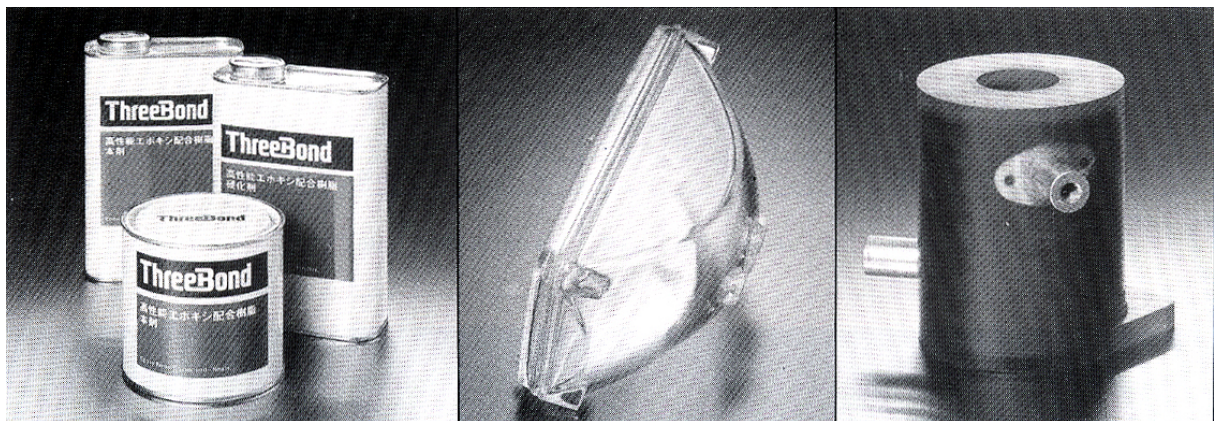
(2)ケチミン (ケトイミン)

ハイソリッド塗料用として注目されている硬化剤で、脂肪族ポリアミン、たとえば、DTA、TTA、DPDA、m-XDAなどとケトン、たとえば、メチルエチルケトン (MEK)、イソブチルメチルケトン (MIBK) などの反応により作られる。



これらのケチミンはエポキシ樹脂に混合したとき硬化は非常に遅いが、塗膜などにすると空気中の水分を吸収し、アミンを再生して常温硬化する一種の潜在性硬化剤である。

実際にはポットライフは8時間程度で常温硬化し、ハイソリッド塗料として用いられる。硬化物の性質は原料のポリアミン硬化物とほぼ同じだが、ケトンを再生するので薄膜の応用しか用いられないことと硬化が遅いことが欠点である。



二液性エポキシ配合樹脂

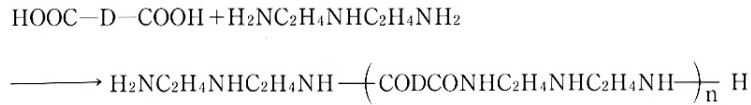
ガラスと金属の接着

コイルの封入

2. ポリアミド樹脂 (Three Bond 2105, 2105 C, 2105 F, 2107)

エポキシ樹脂の硬化剤として広く使用されているポリアミド樹脂は、主としてダイマー酸とポリアミンの縮合により生

成するもので、分子中に反応性の一級アミンと二級アミンを有するポリアミドアミンである。



ポリアミドアミンは常温またはそれ以下の温度でもビスフェノールA系エポキシ樹脂と反応してゆるやかな発熱を伴って硬化するが、脂肪族ポリアミンに比べて反応速度は遅く、それだけ可使時間が長い。

ため、硬化したエポキシ樹脂は高度の可塑性された剛い熱硬化性共重合体となる。高い引っ張り強度、圧縮および曲げ強度を有すると同時に耐衝撃性の優れた強靱かつ剛性の強い硬化物が得られる。

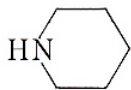
ポリアミドはその分子中に大きな炭化水素グループを持つ

3. 三級および二級アミン

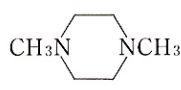
三級アミンはアミンの活性水素がすべて炭化水素により置換しているため、エポキシ基と付加反応はできないが重合触媒として働くので、配合量は一定せず、それぞれの硬化剤により変わる。また、硬化温度が効果速度、発熱、硬化物の性質にも大きく影響し、特に大型注型では大きな発熱のため外側と中心部に性質の差ができるので、単独で注型には用い

れることはほとんどない。塗料や接着剤の分野で用いられる。

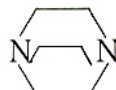
三級アミンは硬化剤としての実用性は少ないが、酸無水物の促進剤として非常に重要な化合物であり、また、ポリアミンやポリアミド硬化剤の促進剤または共硬化剤として有用なものである。



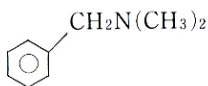
ピペリジン



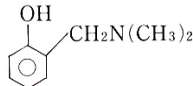
N,N-ジメチルピペラジン



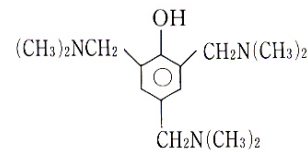
トリエチレンジアミン



ベンジルジメチルアミン (BDMA)



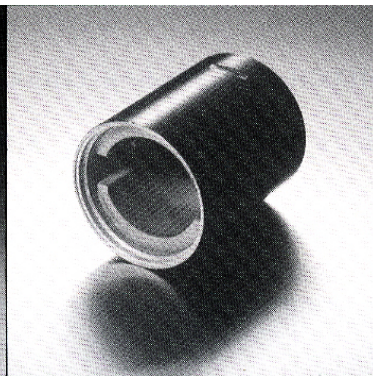
2-(ジメチルアミノメチル)フェノール (DMP-10)



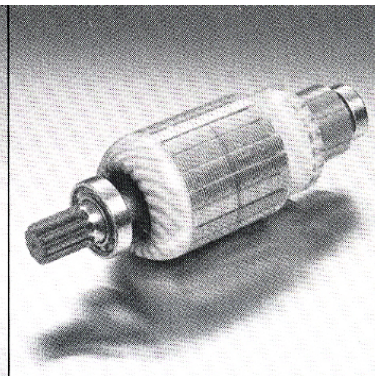
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール (DMP-30)



一液性エポキシ配合樹脂



フェライトとヨークの接着



モーターコイルと含浸固定

4. イミダゾール類 (Three Bond 2162 F , 2163 C)

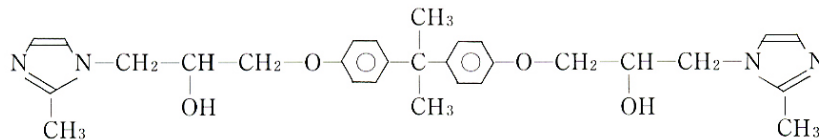
イミダゾール類は、BDMA や DMP-30 などの三級アミン類と同様にエポキシ樹脂に対してはアニオン重合型硬化剤である。その特長は比較的長い可使用時間と中温 (80 ~ 120) 短時間の熱処理で高い熱変形温度を示す硬化物が得られる点と作業性を改善するために適度の反応性を示す各種誘導体をつくり得ることにある。たとえば、カルボン酸塩とする方法、エポキシ-アダクトにして用いる方法、金属塩-イミダゾール類の錯化合物として使用する方法、さらに酸性物質と反応させたものを硬化剤として用いる方法などである。これらはい

ずれも長い可使用時間が得られ、かつ所望の硬化温度 (100 ~ 180) で迅速硬化するという作業性の改善を狙ったものであり、一液熱硬化型の塗料接着剤、注型・充てん剤などの配合樹脂組成物に応用されている。

また、イミダゾール類は他の三級アミン同様に、有機酸無水物、ジシアンジアミド、多価フェノール、芳香族アミンなどの硬化促進剤ないしは共硬化剤として使用することができ、この場合も長い可使用時間が得られ、かつ硬化速度が速く、硬化物の耐熱性が高いなど他の三級アミン類にない特長がある。



2-メチルイミダゾール 2-エチル-4-メチルイミダゾール 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート



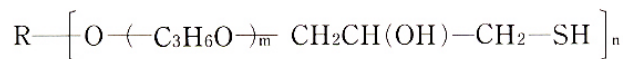
エポキシ-イミダゾールアダクト

5. ポリメルカプタン硬化剤

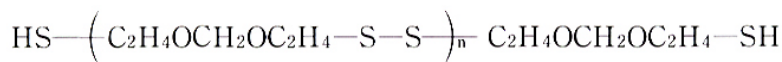
5-1. 液状ポリメルカプタン (Three Bond 2086B 硬化剤)

ポリメルカプタンは 0 から 20 でも硬化するので低温硬化剤として注目されている。三級アミンを促進剤として添加する必要がある。常温では、ポットライフは 2 ~ 10 分で 10

~ 30 分で実用強度になり速硬化性である。メルカプタン硬化剤の一種に下記の構造のものがある。



5-2. ポリスルフィド樹脂 (Three Bond 2104)



ポリスルフィド樹脂も液状ポリメルカプタンと同じように末端にメルカプタン基をもつが低温速硬化性はなく可撓性付与剤を兼ねた硬化剤として用いられる。通常、三級アミンやポリアミン硬化剤と併用して室温硬化剤となる。配合は 50

~ 100 重量%用いられ、硬化物はポリスルフィドが増すほど可撓性になり、耐衝撃性が良くなり誘電率が増し、硬化収縮が小さくなる。耐水性に優れ、接着剤、シーリング剤、注型などに用いられる。

表2 酸無水物一覧表

硬化剤の種類	商品名	外観	分子量	酸無水物 当量 (中和当 量)	粘度 cps. 25	融点	比重 25	沸点 /mmHg
無水フタル酸		固体	148.1	148	-	130.8	1.527	295/760
無水トリメリット酸		固体	192	-	-	168	-	240-245/14
無水ピロメリット酸		固体	218	109	-	286	1.68	305-310/30
無水ベンゾフェノンテトラ カルボン酸		固体	322		-	221-255		-
エチレングリコールビスト リメリット	リカレジントMEG	固体	約410	204	-	64-72	1.46	-
グリセロールトリストリメ リット	リカレジントMTA	固体	約600	210	-	約70	1.47	-
無水マレイン酸		固体	98	98	-	52.8	1.48	202/760
テトラヒドロ無水フタル酸	リカシットTH	固体	152.1	152	4.65(105)	100<	1.20(105)	120/3
メチルテトラヒドロ無水フ タル酸	HN-2200	液状	-	(81-85)	50-80	-15>	1.21±0.05	-
	エピクロンB-570	液状	166	166	約40	-15>	1.201	-
エンドメチレンテトラヒド ロ無水フタル酸	カヤハードCD	固体	164	164	-	164-165	-	-
メチルエンドメチレンテ ラヒドロ無水フタル酸	カヤハードMCD	液状	178	-	200-300	10>	1.23(20)	250>
	無水メチルハイミック酸 MHAC-P	液状	-	(88-93)	150-300	-	1.23±0.01	-
	MHAC-L	液状	-	(87-92)	150-300	-	1.24±0.01	-
メチルブテニルテトラヒド ロ無水フタル酸	YH-306	液状	234	117	約130	-15>	1.09±0.01	150/1
ドデセニル無水コハク酸	DSA	液状	266	-	300-800 (20)	-	1.002(20)	180-182/5
ヘキサヒドロ無水フタル 酸	リカシットHH	固体	154	154	23.0(40)	34.0<	1.18(40)	110/5
メチルヘキサヒドロ無水 フタル酸	リカシットMH-700	液状	168	161-166	50-70	-15>	1.17	127/5
	エピクロンB-650	液状	168	170	約65	-15>	1.17	173/30
	HN-5500	液状	168	-	50-80	-15>	1.16±0.01	-
無水コハク酸	リカシットSA	固体	100	100	-	118.0<	1.503	128.2/10
メチルシクロヘキセンジ カルボン酸無水物	エピクロンEXB-4400	固体	264	132	-	167	-	-
アルキルスチレン - 無水 マレイン酸共重合体	スミキュアMS-1	固体	-	-	-	約135	-	-
クロレンド酸無水物	カヤハードCLA	固体	371	371	-	235-239	-	-
ポリアゼライン酸無水物	PAPA	固体	-	-	200(99)	52-65	-	-
	リカシットPAZ-90	固体	-	172	1000(80)	55-65	1.19	-

6. 酸無水物類 (Three Bond 2162 G , 2280 C)

エポキシ樹脂硬化剤としての酸無水物類は電気絶縁材料用硬化剤として使用されている。アミン系硬化剤に比較して硬化条件を厳しくする必要はあるが、ポットライフが長く、硬化物は電気的特性、化学的特性、機械的特性などに比較的バランスがとれており、発熱量が少ないため大型の成形物を作りやすい。

(1)芳香族酸無水物 芳香族酸無水物は一般に固形状であるが、粉末成型粉体塗料をはじめ、ワニス化、液状酸無水物との液状化によりコンデンサーの絶縁塗装や注形用で使用される。

(2)環状脂肪族酸無水物 環状脂肪族酸無水物はエポキシ樹脂用硬化剤として最も一般的なもので、汎用的に使用される

酸無水物の大半はこの部類に属する。中でもメチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸が主な硬化剤となっている。

(3)脂肪族酸無水物 脂肪族二塩基酸の分子間脱水縮合反応によって得られるポリカルボン酸無水物は優れた可撓性と熱衝撃性を示し、単独あるいは他の酸無水物との併用で粉体塗料や注形樹脂用硬化剤として用いられる。

酸無水物を硬化剤として使用する時は一般に硬化促進剤を使用する。三級アミン、ホウ酸エステル、ルイス酸、有機金属化合物、有機酸金属塩、イミダゾールをはじめ多種類の促進剤が検討されている。

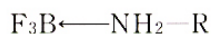
7. 潜在性硬化剤

潜在性硬化剤は硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものが、室温で安定に貯蔵でき、熱、光、圧力などにより急速に硬化

する能力をもつ硬化剤である。

7-1. 三フッ化ホウ素-アミン錯体 (Three Bond 2285 B , 2287 , 2287 B)

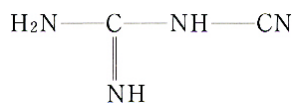
BF_3 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、などのルイス酸はエポキシ基のカチオン重合触媒として知られており、ルイス塩基（たとえば、三級アミン）によるアニオン重合と異なり、DGEBA型樹脂だけでなく、直鎖および脂環エポキシ樹脂にも重合触媒となる。これらのルイス酸は樹脂と室温で激しく反応し、ポットライフは30秒以下である。このため、一般にはアミンの錯体を作って硬化剤としている。その代表的なものが三フッ化ホウ素(BF_3)-アミン錯体で次の構造をしており、アミンの種類により



融点、反応性などの異なる錯体ができる。

BF_3 -アミン錯体は触媒型硬化剤なので、樹脂への配合量は少ない(1~5%)。硬化物はHDTが高く(HDT150~170)特に多官能性であるノボラック型エポキシ樹脂ではHDT230のものも得られ、電気的性質も優れているが耐薬品性はあまりよくない。潜在性と硬化物の耐熱性を生かして、電気絶縁用積層品や炭素繊維強化樹脂(CFRP)用として用いられる。

7-2. ジシアンジアミド (Three Bond 2200~2227)



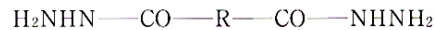
ジシアンジアミド (DICY) は、代表的な潜在性硬化剤である。融点 207~210 と高融点結晶で、エポキシ樹脂に溶剤などで溶解させるとそのポットライフは24時間であるが、一般には微粉末で樹脂に分散して用い、このポットライフは6~12ヵ月と非常に長い。硬化は160°~180°で60分~20分と硬化温度が高く、硬化時の発熱が大きく、塗料、接着剤、積層などの薄膜にしか応用されない。硬化物は接着性が良く、

着色が少ない。一液接着剤用や粉体塗料、プリプレグなどによく用いられる。

DICY は優れた潜在性をもつが、硬化温度が高く、硬化時間が長いので促進剤が用いられる。一般に塩基性化合物として、三級アミン、イミダゾール、芳香族アミンなどが用いられる。

7-3. 有機酸ヒドラジッド

有機酸のヒドラジッドはカルボン酸エステルとヒドラジンから容易に合成できる高融点の粉体でエポキシ樹脂に分散す



一般には4~6ヵ月のポットライフをもち、約150°Cで1~2時間で硬化する。DICYより低い温度で硬化し、耐水性、

と潜在性硬化剤となる。

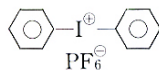
接着性に優れ、粉体塗料や一液性接着剤に応用される。

8. 光・紫外線硬化剤 (Three Bond 3101)

光・紫外線 (UV) 硬化剤はエポキシ樹脂に配合したとき安定で、光またはUVを照射したとき、分解して樹脂を硬化させるもので、一種の潜在性硬化剤と考えられ、液状樹脂を用いて無溶剤化ができれば、無公害塗料や印刷インキとなる

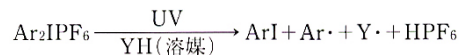
ことが注目されている。

紫外線 (UV) 硬化剤はオニウム塩の型をした次の二つがその代表的なものである。



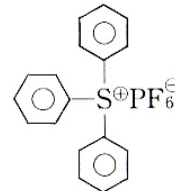
ジフェニルヨードニウムヘキサフクロホスフェート

ジアリルヨードニウム塩がエポキシの開環重合に使われた



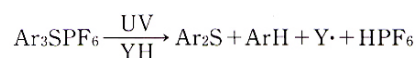
HPF₆によるエポキシのカチオン重合である。

また、トリアリルスルホニウム塩もエポキシの光開始として Crivello によって発見されている。特に脂環式エポキシ樹



トリフェニルスルホニウムヘキサフクロホスフェート

のは、1975年から Crivello によってである。



エポキシ樹脂の光・UV硬化の特長はラジカル重合型の感光性樹脂のように酸素阻害を受けないこと、エポキシ樹脂硬

化物の物性や接着性が他の樹脂より優れていることによる。

おわりに

エポキシ樹脂の硬化剤として種々の硬化剤を紹介してきたが、使用条件、用途、作業性などによって最適な硬化剤を選定し使用しなければならない。ここではエポキシ樹脂の硬化剤だけを取り上げたが、実際に使用する場合は、その他に稀

釈剤、カップリング剤、充てん剤などを添加して、硬化物性や作業性などを改良して使用される。最後にエポキシ樹脂がさらに、いろいろな分野にたくさん使用されることを期待して本稿を終える。

株式会社スリーボンド研究所
技術部 カスタムグループ
原 修



ThreeBond
TECHNICAL NEWS

技術と友情で世界をむすぶ

株式会社スリーボンド

本社 〒193 東京都八王子市狭間町 1456 電話 0426(01)1333 代

●スリーボンド・テクニカルニュース編集委員会