

エポキシ樹脂硬化剤HN-2200の特性

Properties of New Epoxy Resin Hardener HN-2200

宮 嶋 弘* 谷 悦 治**
Hiroshi Miyajima Etsuji Tani

要 旨

エポキシ樹脂硬化剤として日立化成工業株式会社が新たに開発したHN-2200は、室温で低粘性の液状なので取り扱いやすく、また、その硬化樹脂は電氣的、機械的、熱的特性にすぐれ、含浸、注型、積層分野に広く用いることができる。本稿はこの新規な酸無水物のエポキシ樹脂硬化剤としての評価を加えたものである。

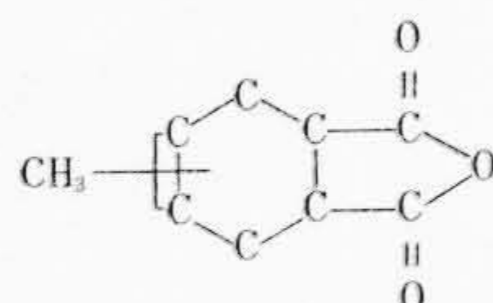
1. 緒 言

エポキシ樹脂が電気絶縁材料として約20年前に紹介されて以来、その応用技術の進歩に伴い多種類のエポキシ樹脂および硬化剤が開発されてきた。エポキシ樹脂は電氣的、機械的、化学的、熱的性質がすぐれているので、電気絶縁材料、構造材料、接着剤あるいは塗料などに広く使用されている。

日立化成工業株式会社では、すでにエポキシ樹脂の硬化剤として無水メチルハイミック酸⁽¹⁾を製品化したのが、今回低粘度で、かつ價格的にもかっこうなHN-2200を開発した。このものは、次のような特長を持っている。

- (1) 市販されている汎用酸無水物のうち、最も粘度が低い液状硬化剤である。
- (2) エポキシ樹脂と反応しやすい硬化剤であるが、硬化促進剤の選択によって幅広いゲル化時間、長いポットライフの配合物を作ることができる。
- (3) 室温に放置しても結晶化せず安定である（-20°Cで1年間放置後でも結晶化したり、変質しない）。
- (4) 毒性がほとんどない。
- (5) すべてのエポキシ樹脂と簡単に相溶する。
- (6) 比較的安価である。

ここでは主として、HN-2200のエポキシ樹脂硬化剤としての特性試験結果について述べる。



日立化成商品名： HN-2200
学 名： 3 or 4-methyl-1,2,5,6-tetrahydrophthalic anhydride
(分子量 166)

2. 実験方法

2.1 使用材料

本実験に使用したHN-2200の性状は表1に、またエポキシ樹脂は表2に、比較のため用いた他の酸無水物硬化剤は表3に、その他の材料は表4に示すとおりである。

2.2 試験方法

(1) 粘 度

B形回転粘度計またはガードナチープで定められた温度で測定した。

* 日立化成工業株式会社山崎工場

** 日立化成工業株式会社五井工場

表1 HN-2200の性状

項 目	特 性 値
外 観	淡黄色液状
色 相(ガードナ)	1以下
比 重(25°C)	1.21±0.05
粘 度(P25°C)	0.5~0.8
融 点(°C)	-15以下
中 和 当 量	81~85

表2 エポキシ樹脂の性状

商 品 名	エポキシ当量	粘度(P)	構 造	メ ー カ ー
エポコート 828	184~194	120~150	ビスフェノール系	Shell(三菱油化)社
GY-250	180~190	90~110	ビスフェノール系	CIBA社
DER-331	186~192	70~100	ビスフェノール系	Dow Chem社
エポコート1001	450~500	固 形	ビスフェノール系	Shell社
アララタイトB	370~435	固 形	ビスフェノール系	CIBA社
CX221	135~140	4.6~6	脂 環 式	チッソ株式会社
EP-4000	330~360	30~40	ビスフェノール系	旭電化工業株式会社

表3 酸無水物硬化剤の性状

略 号	名 称	分子量	融 点(°C)	粘 度(P, 25°C)	メ ー カ ー
THPA	無水テトラヒドロフタル酸	152	98~102	固 体	新日本理化学(株)
MHHPA	無水メチルヘキサヒドロフタル酸	168	-15>	0.5~0.8	BAYER社
HHPA	無水ヘキサヒドロフタル酸	154	35~40	固 体	新日本理化学(株)
MHAC	無水メチルハイミック酸	178	-15>	1.5~3.0	日立化成工業(株)

表4 硬化促進剤および希釈剤

略 号	名 称	種 別	メーカ-および商社
DPM-30	トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	硬化促進剤	Rohm & Haas
K-61B	DMP-30-トリ(2-エチルヘクソエート)	硬化促進剤	Shell化学(株)
2,4-EMI	2-エチル-4-メチルイミダゾール	硬化促進剤	四国化成(株)
BDMA	ベンジルジメチルアミン	硬化促進剤	東京化成工業(株)
BF ₃ -400		硬化促進剤	橋本化成工業(株)
M ₂ -100	ニッサンカチオン M ₂ -100	硬化促進剤	日本油脂(株)
アララタイト DY-022		反応性希釈剤	CIBA社
アララタイト DY-023		反応性希釈剤	CIBA社

(2) ゲル化時間

18φ試験管に配合物を15g秤量(ひょうりょう)し、3φガラス棒でかきまぜながら定められた温度のオイルバスで加熱し、ガラス棒が動かなくなる時間を測定した。

(3) 発熱曲線

18φ試験管に配合物28g秤量し、サーモカップルを底部から50mmにセットし記録計に接続する。定められた温度のオイルバスで加熱し求めた。

(4) 硬化収縮率

ピクノメータを用い定められた硬化条件で測定した。

(5) 曲げ強度

10×10×120(mm)の試験片を用い、支点間を100mmとし、室温でアムスラー万能試験機で測定した(JIS K6911を応用)。

(6) 熱変形温度(H.D.T)

ASTM D684-45T(A)に準じて測定した。

(7) 耐熱衝撃性

1/2"ボルトを埋め込み、加熱温度(100°C)から冷却温度(0~ -50°C)のヒートサイクル後、クラック発生の有無を調べた。なを冷却温度は25°Cから5°Cずつ下げ各サイクルの保持時間を30分とした。

(8) 耐トラッキング性

DIN53480(1961)に準じて測定した。

(9) 絶縁抵抗

JIS K6911(50Hz)に準じて測定した。

(10) 誘電正接

JIS K6911(50Hz)に準じて測定した。

(11) 誘電率

JIS K6911(50Hz)に準じて測定した。

(12) 体積抵抗率

JIS K6911(50Hz)に準じて測定した。

3. 結果と考案

3.1 最適配合量の検討

一般にエポキシ樹脂と酸無水物の硬化反応速度は、塩基性触媒のない場合は非常に小さい。そのためエポキシ樹脂を酸無水物で硬化させる場合、反応速度を速めるために、触媒として第三級アミンなどを少量(通常0.5~2 phr)添加する。

その反応機構は、無水フタル酸を例にとると次のように考えられる⁽²⁾。

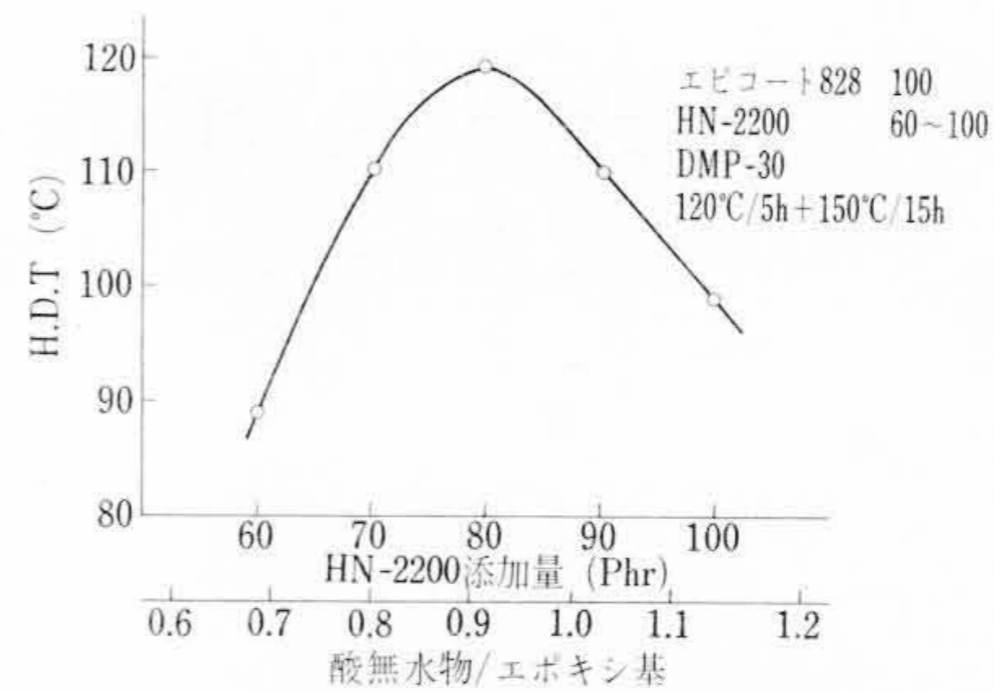
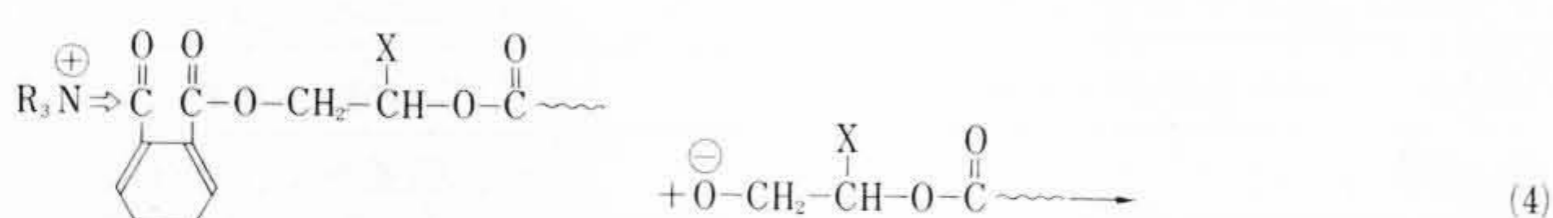
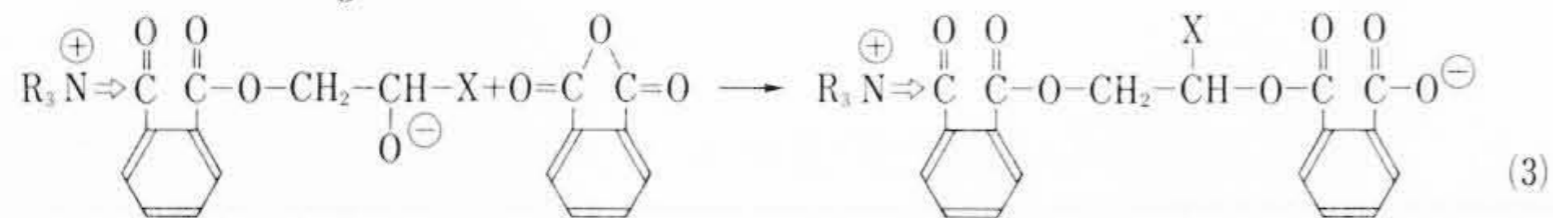
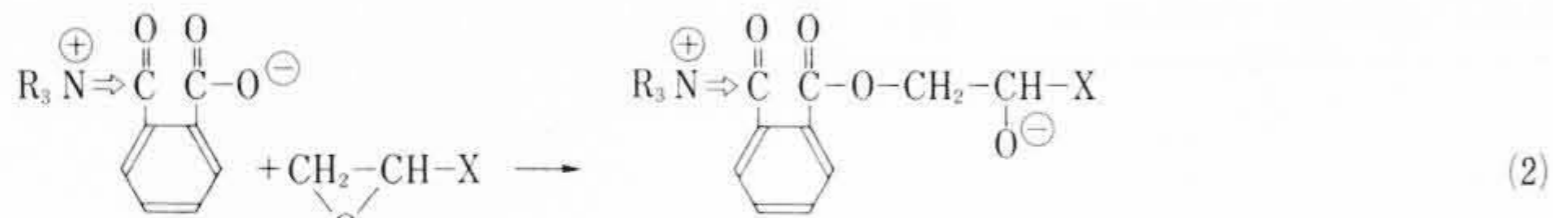
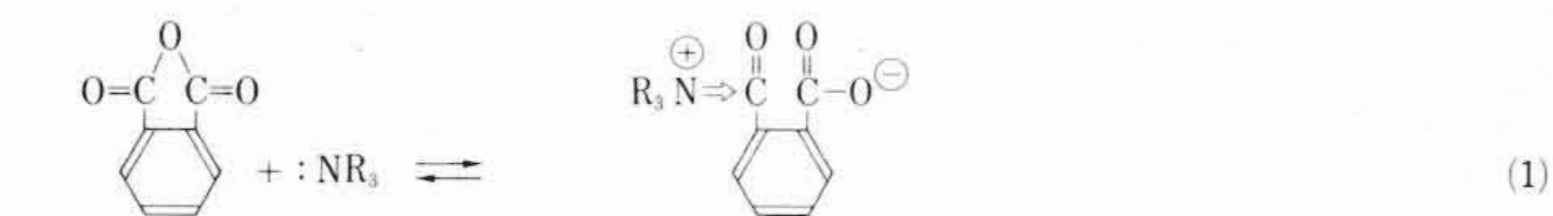


図1 エピコート 828, HN-2200配合比と H. D. T の関係

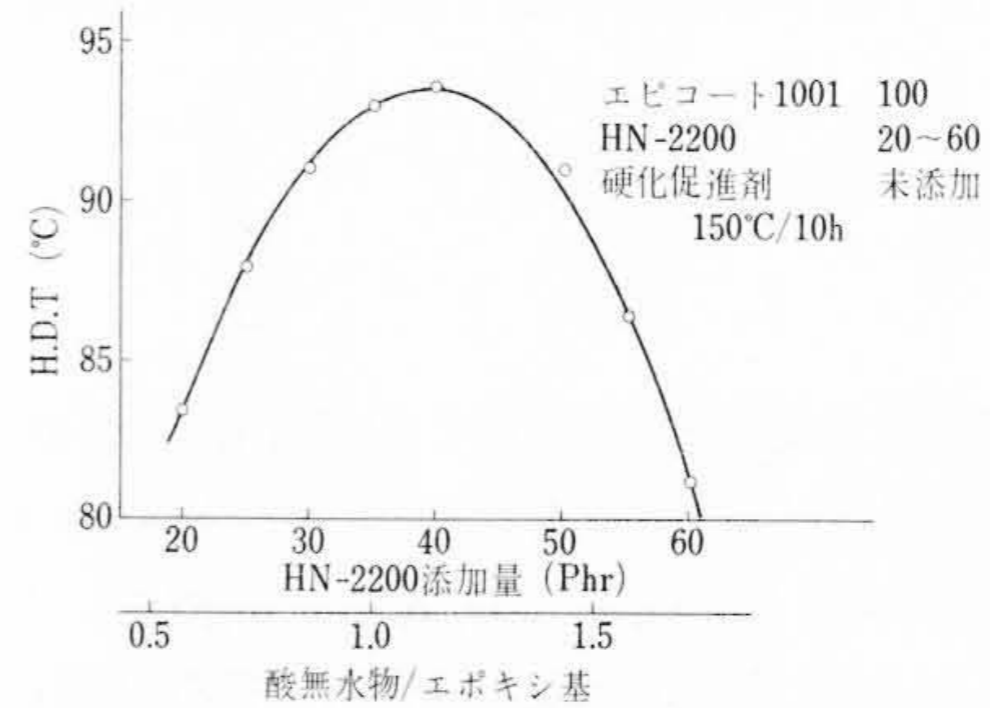
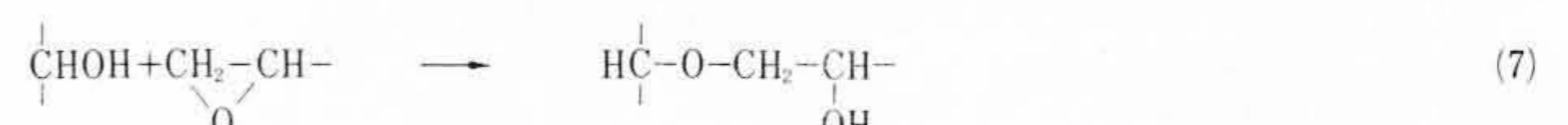
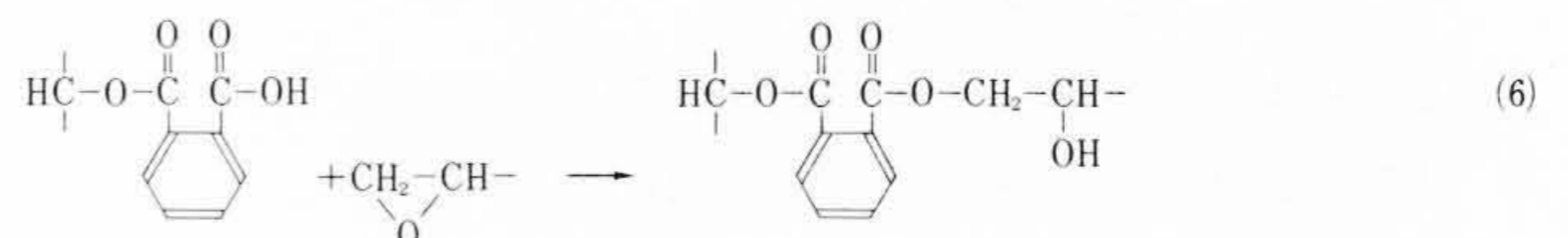
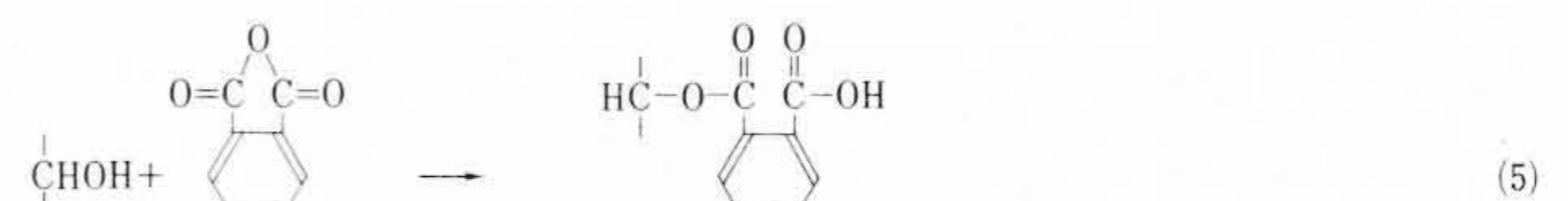


図2 エピコート1001, HN-2200配合比と H. D. T の関係

また、水酸基を持つエポキシ樹脂との反応では、次のような反応機構が報告されている⁽³⁾



エポキシ樹脂と酸無水物の硬化反応は、エステル化(2)~(6)、エーテル化(7)反応によって進むために非常に複雑であり、最適配合量は実験的に求められている。通常その最適配合量は、硬化樹脂のH.D.T.の極大点を求めて決められるが、一般には、酸無水物/エポキシ基=0.8~0.9/1(当量比)の範囲にある。

エピコート828とエピコート1001に対するHN-2200の最適配合量測定結果を図1, 2に示した。図1に示すようにエピコート828 100部に対してHN-2200の最適配合量は、80phr(酸無水物/エポキシ基≒0.9)である。なお、DER-331, GY-250についても同様の結果を得た。水酸基を持つエピコート1001に対するHN-2200の最適配合量は40phr(酸無水物/エポキシ基≒1.15)付近にあり、これは反応(5)が参加するからであろう(図2)。アラライトBについても最適配合量は40phrであった。

参考までにエポキシ樹脂の硬化剤として使用されている代表的な酸無水物の最適配合は表5に、またその電気特性は図3~5に示すとおりである。HN-2200と他の酸無水物の電気特性を比較した場合、ほぼ同様の性質を持っていることがわかる。

3.2 粘度と安定性

ビスフェノール系エポキシ樹脂は、比較的粘度の高い液状あるいは固状で市販され、用途に応じて選択される。実際に配合物を含浸、注型などに使用するとき、混合物の初期粘度および安定性

表5 代表的な酸無水物硬化剤の最適配合(重量部)

	1	2	3	4	5
エポコート 828	100	100	100	100	100
HN-2200	80	—	—	—	—
THPA	—	75	—	—	—
MHHPA	—	—	80	—	—
HHPA	—	—	—	80	—
MHAC	—	—	—	—	80

実験条件 配合 エポコート 828 100
酸無水物 60~100
DMP-30 1
硬化 120°C/5h + 150°C/10h

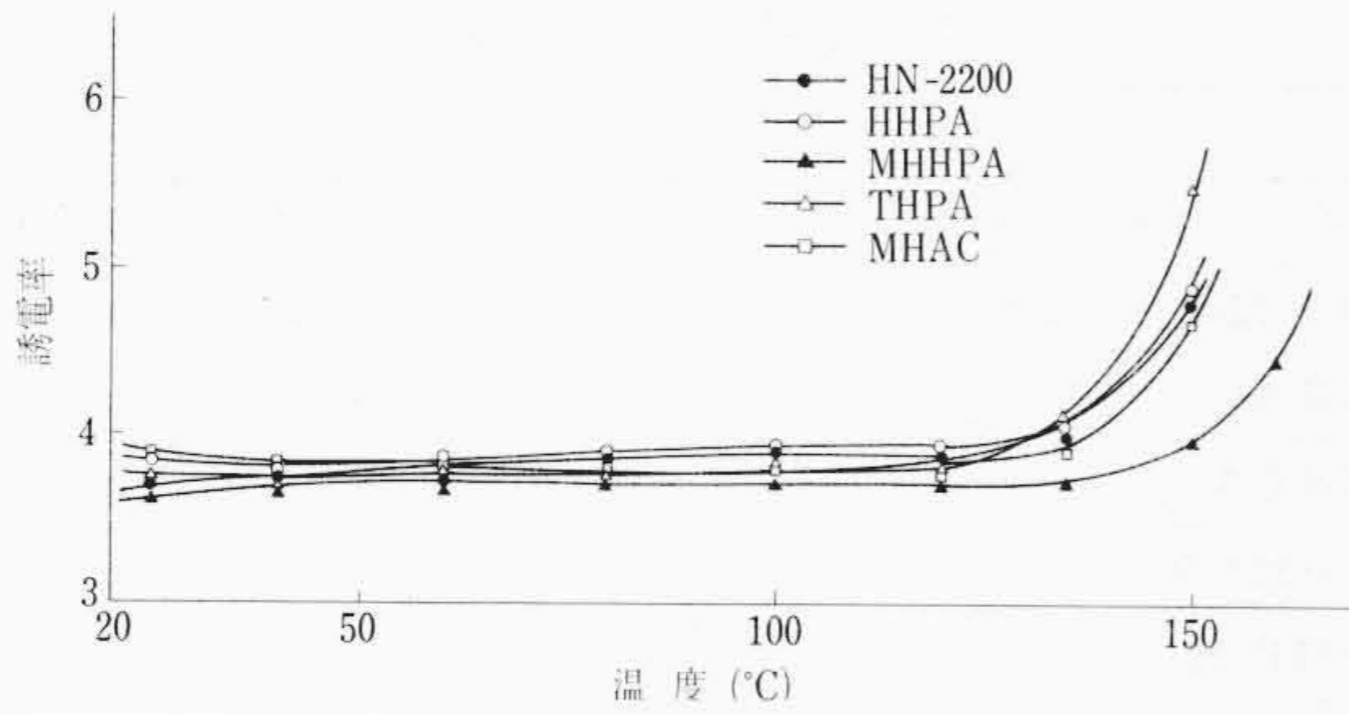


図3 各種酸無水物~エポコート828硬化物(表5配合)の誘電率・温度特性

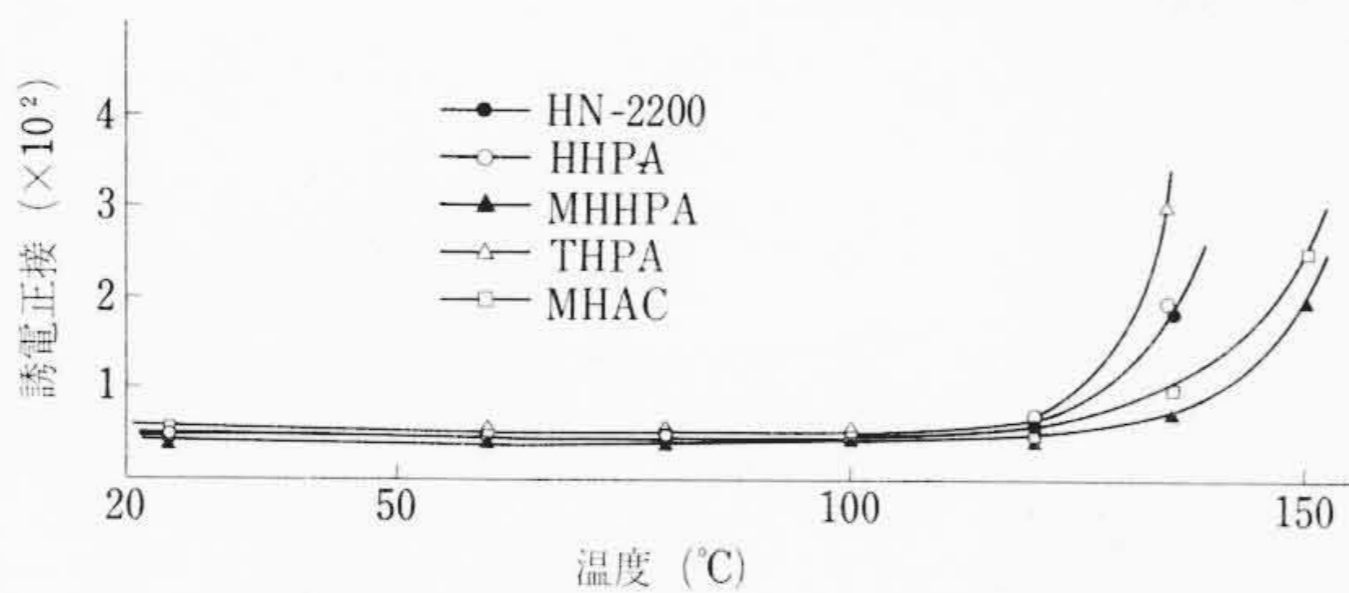


図4 各種酸無水物~エポコート828硬化物の誘電正接・温度特性

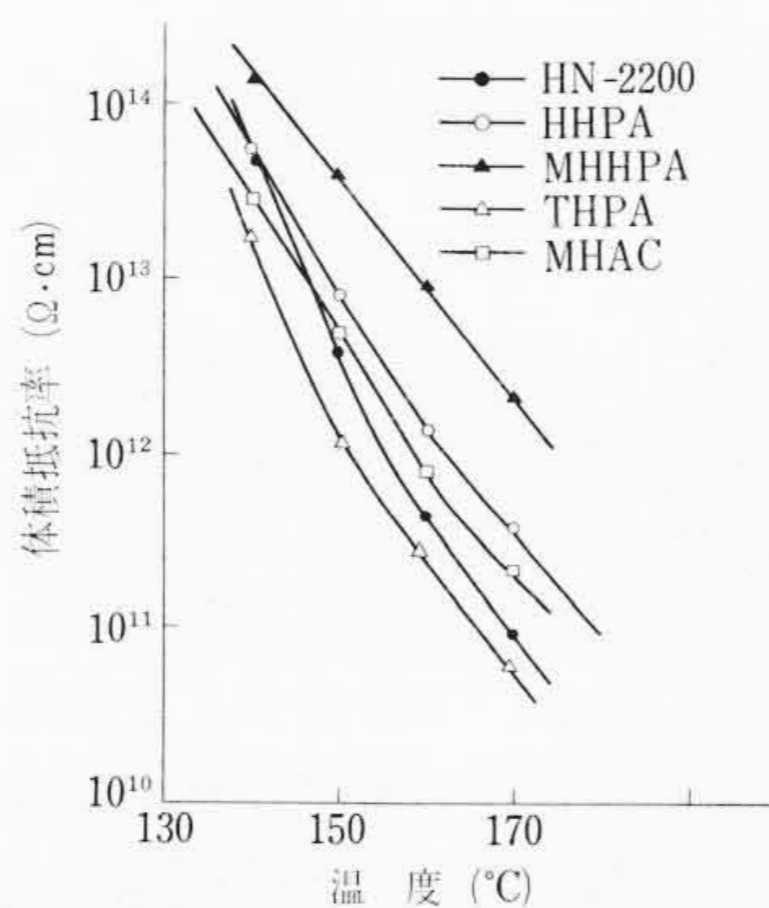


図5 各種酸無水物~エポコート828硬化物の体積抵抗率・温度特性

が作業性を大きく左右する。硬化促進剤を加えない場合のエポコート828とHN-2200の混合物の25°C, 50°Cにおける粘度変化を示すと図6のようになる。図から、HN-2200と組み合わせることによって混合物の25°Cにおける初期粘度を10Pまで下げることができ、1ヶ月間室温に放置しても粘度変化は少なくじゅうぶんに使用出来る状態にあることがわかる。さらに保存するには、消費量に応じて新規配合物を補充すれば、長期間使用することができると思われる。50°Cに加熱すれば初期粘度は2P以下であり、

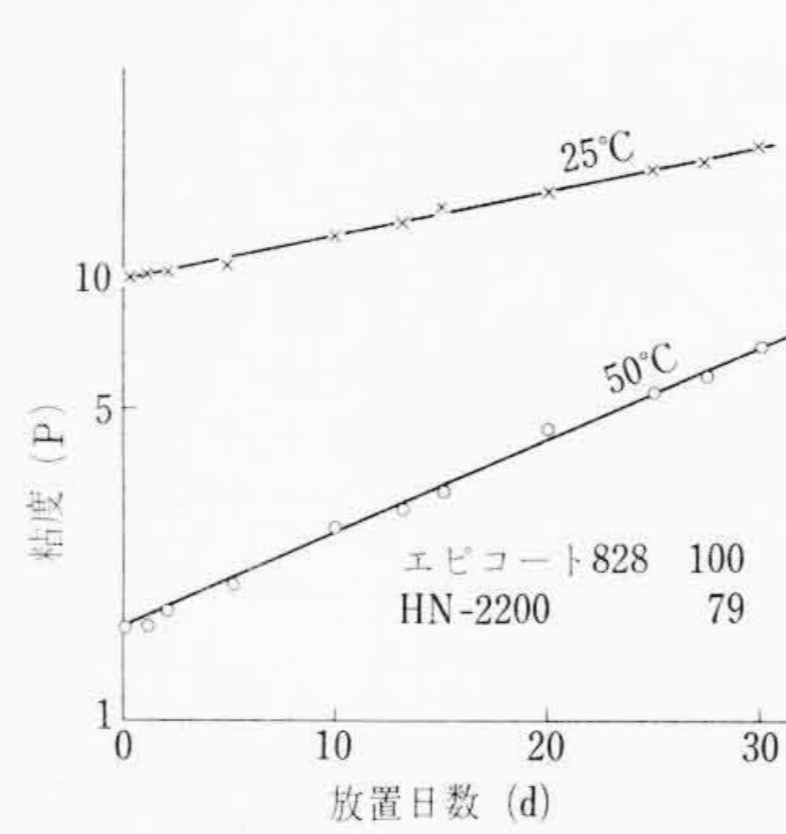


図6 エポコート828~HN-2200混合物の粘度安定性(硬化促進剤未添加)

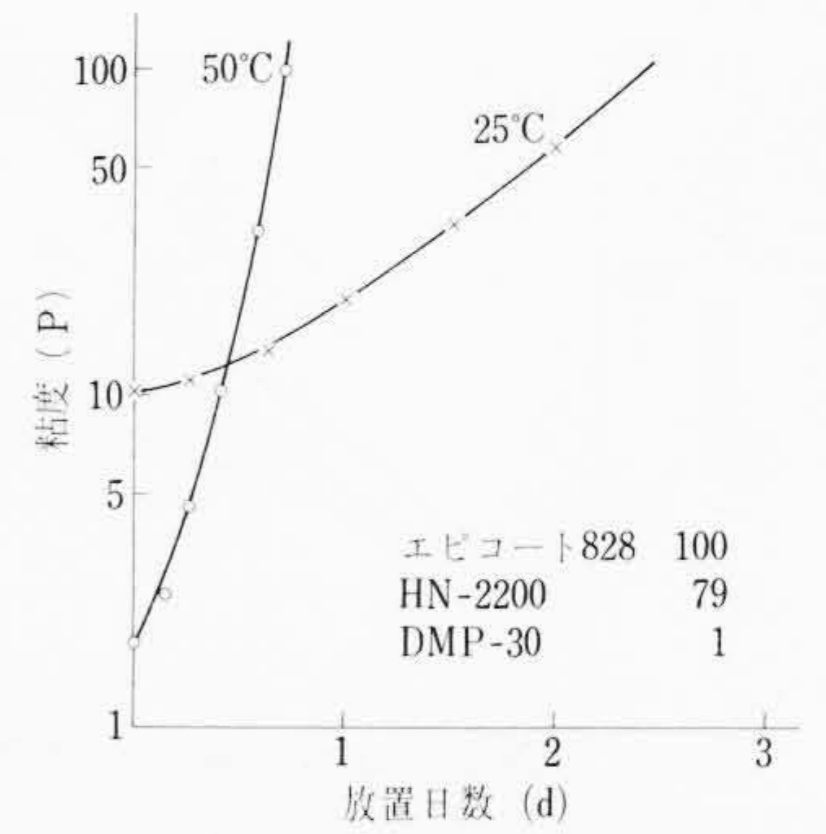


図7 エポコート828~HN-2200混合物の粘度安定性(硬化促進剤添加)

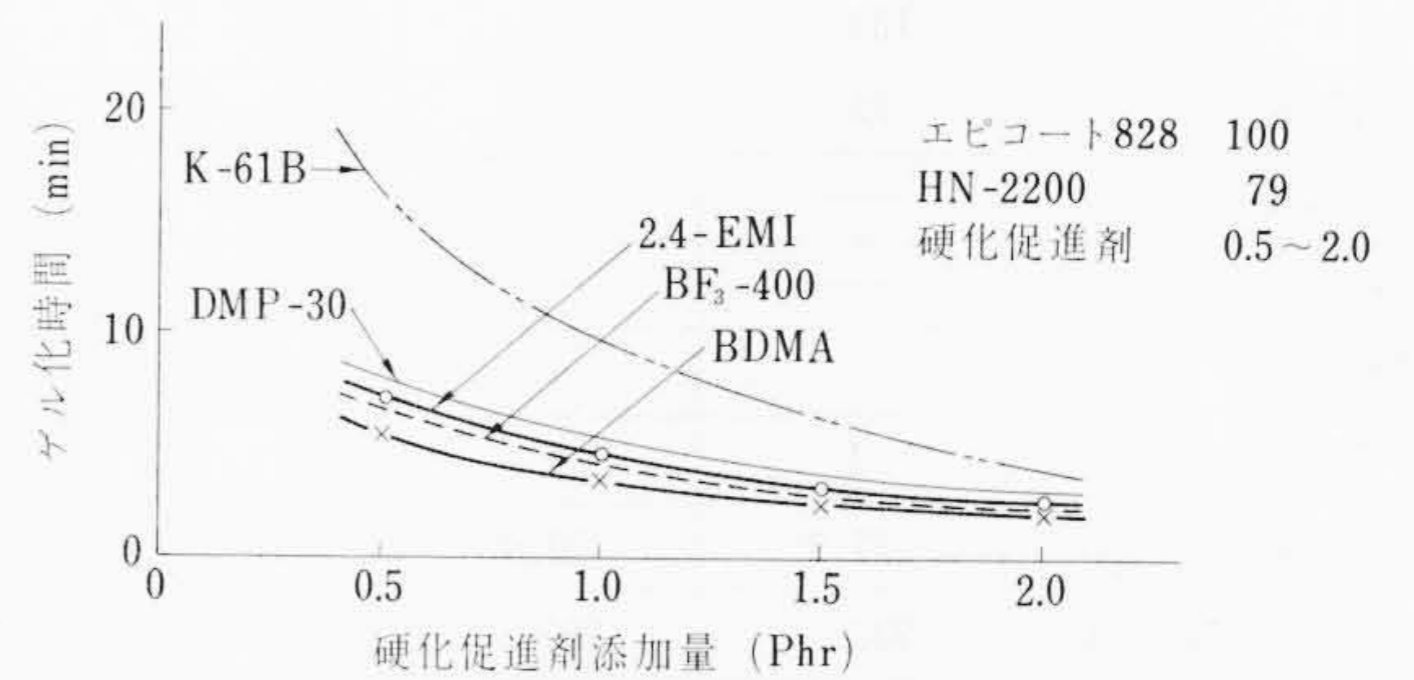


図8 各種硬化促進剤添加量とゲル化時間の関係(測定温度130°C, 測定量15g)

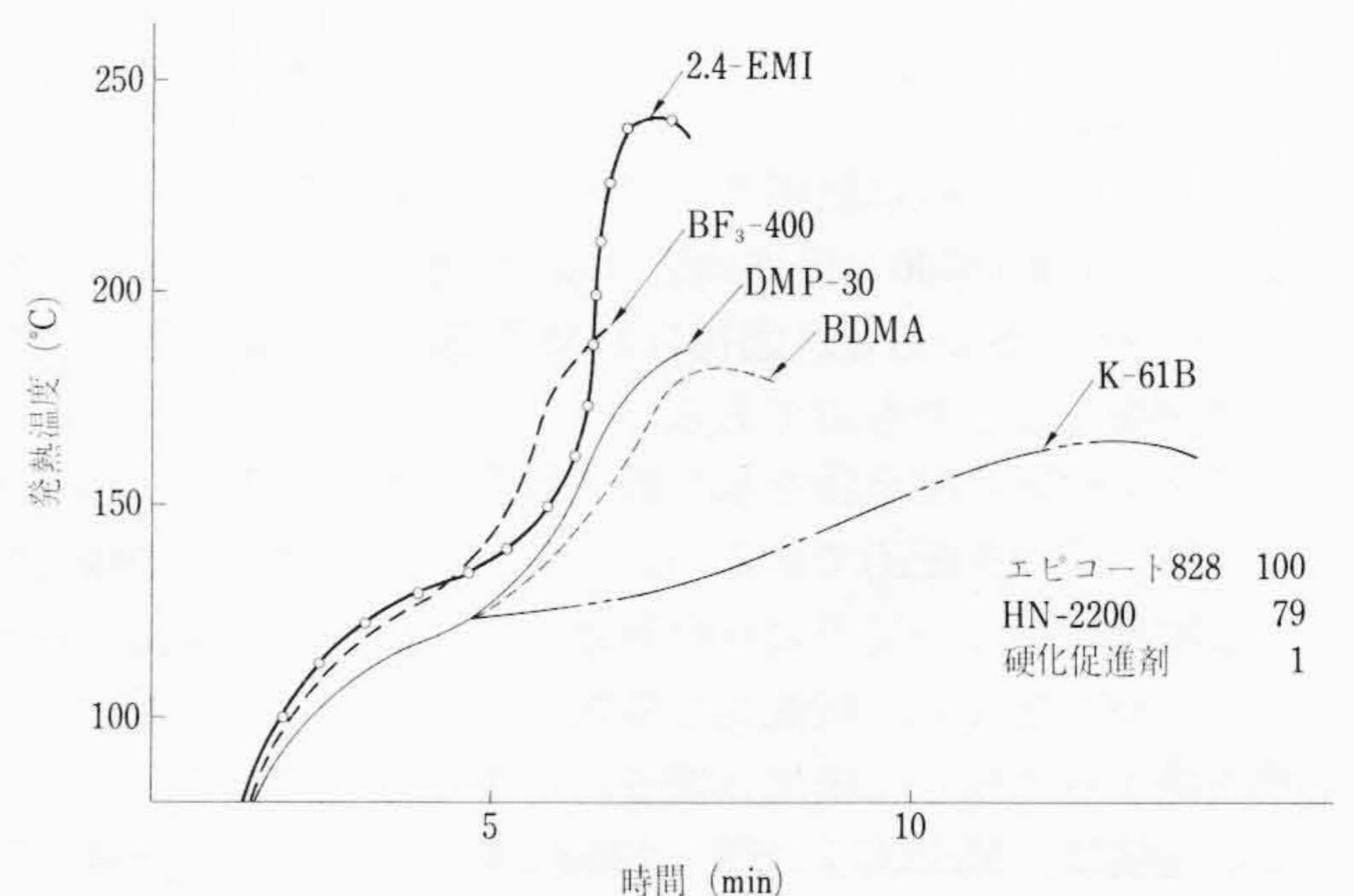


図9 各種硬化促進剤を添加した系の発熱曲線(測定温度130°C, 測定量28g)

コイル含浸, ガラスクロスを用いた積層板などに利用できる。硬化促進剤DMP-30を加えた場合の粘度変化は図7に示すとおりである。

3.3 ゲル化時間および最高発熱温度

一般に硬化促進剤は0.5~2 phrの範囲で使用されるが, 小形注型用などでは混合後直ちに注型し, しかも金型の回転率を高めるために短時間で硬化させることが要求される。反面, 大形注型の場合は反応速度が大きい(ゲル化時間が速い)と, 反応熱が蓄積されるため発熱が大となり, 硬化時の収縮, ひずみなどが重なってクラックが発生することがあるので適当な反応速度に調節することが必要になる。

発熱を押えるには, 充てん剤の添加あるいは硬化促進剤の選択などの手段が採られるが, ここでは後者について検討した。各種硬化促進剤の添加量とゲル化時間の関係は図8に, 硬化促進剤1 phr添加したときの発熱曲線は図9に示すとおりである。硬化促進剤を選択し添加量を定める場合は, 注型物の大きさ, 最高発熱温度, ゲル化時間などを考慮しなければならない。図8, 9から

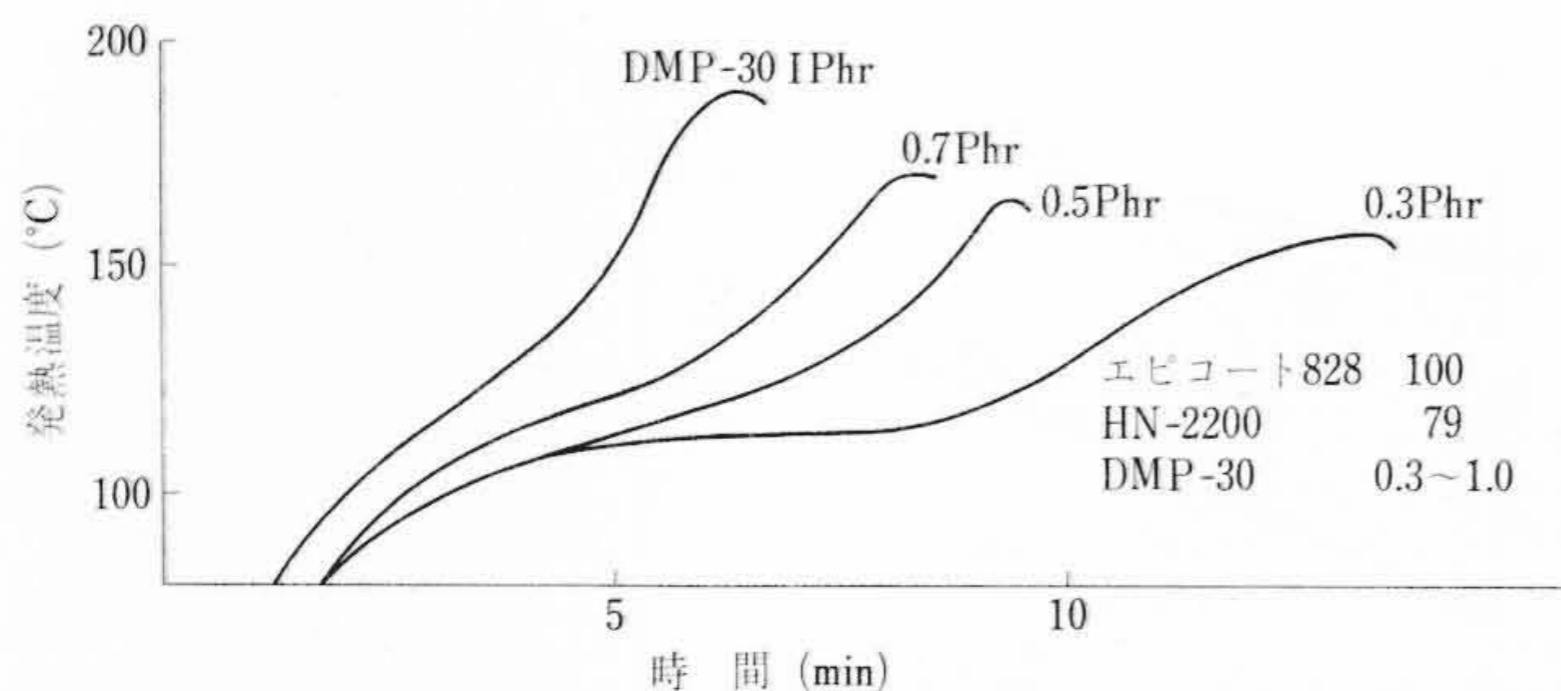


図10 DMP-30添加量と発熱曲線(測定温度 130°C, 測定量 28g)

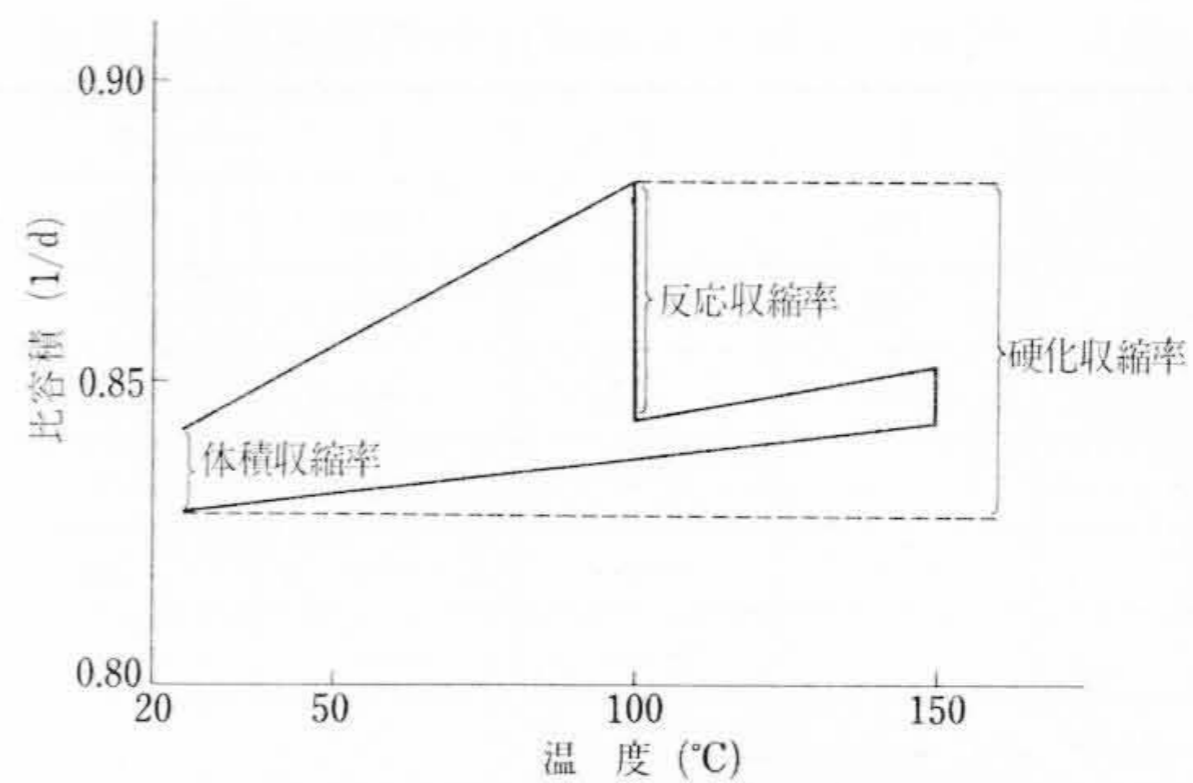


図11 エピコート828~HN-2200の比容積変化(表7 No.3)

表6 代表的酸無水物硬化剤の反応性の比較

No.	1	2	3	4
エピコート 828	100	100	100	100
HHPA	73.3	—	—	—
HN-2200	—	79	—	—
MHHPA	—	—	80	—
MHAC	—	—	—	84.7
DMP-30	1	1	1	1
昇温速度 (°C/min)	27.9	20.0	18.3	6.8
最高発熱温度 (°C)	202	190	188	158

酸無水物/エポキシ基=0.9/1
 測定温度 130°C, 測定量 28g

$$\text{昇温速度 (°C/min)} = \frac{\text{最高発熱温度} - 100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{Cから最高発熱温度までの所要時間(min)}}$$

わかるように、一般に使用されているDMP-30, BDMA, 2, 4EMI, BF₃-400の促進効果はほぼ同様で、K-61Bはそれらよりややゆるやかである。図10はDMP-30の添加量をかえた場合の発熱曲線を示したものである。

エポキシ樹脂の配合物を取り扱う場合その安定性は、硬化促進剤の種類、量が支配的であるが、含浸用のように比較的硬化促進剤の添加量が少ない場合には酸無水物硬化剤自身の反応性を無視することができない。代表的な酸無水物硬化剤の反応性について発熱曲線から比較した結果は表6に示すとおりである。

反応速度は、MHAC:(HN-2200≒MHHPA):HHPA≒1:3:3:4となり、この結果は同じ条件下での粘度増加率などによく一致している。

3.4 硬化収縮

エポキシ樹脂は不飽和ポリエステル樹脂に比較して硬化時の収縮率が小さいので、成形品の寸法安定性がすぐれている。特に注型品などでは、この収縮率の大小が問題になることが多い。硬化時における収縮は、化学的な反応による収縮、硬化温度と室温との差および状態変化から起こる(図11参照)。一般的に収縮率は、図11に示す体積収縮率で表わされている。比容積変化からエピコート828に対してHN-2200の最適配合付近で添加量と収縮率を測定した結果は表7、図12に示すとおりである。また、参考までにそのほかの酸無水物硬化剤について、最適配合量における収縮率を比較して付記した。

図12に示すようにエピコート828に対してHN-2200の添加量を変えた場合、最も密に架橋している最適配合量(80phr)付近で体積収縮率が小さい。このことは実際に配合組成を定めるとき注意しなければならないであろう。

3.5 希釈剤の影響

HN-2200は低粘度(室温0.5~0.8cP)の硬化剤であるので、エポキシ樹脂との混合物の粘度は一般的に低いが、使用目的によってはさらに粘度を下げるため、非反応性あるいは反応性希釈剤

表7 代表的酸無水物の収縮率

No.	1	2	3	4	5	6	7	
配	エピコート828	100	100	100	100	100	100	
	HN-2200	40	60	80	100	—	—	
	MHAC	—	—	—	—	80	—	
	HHPA	—	—	—	—	—	80	
	MHHPA	—	—	—	—	—	—	80
合	DMP-30	1	1	1	1	1	1	
	硬化収縮率(%)	6.5	6.3	6.2	6.6	6.1	6.6	6.4
	反応収縮率(%)	4.8	5.2	4.6	4.3	4.5	5.3	5.0
	体積収縮率(%)	2.2	1.8	1.6	2.4	1.7	2.3	2.0

硬化条件 100°C/5h+150°C/15h

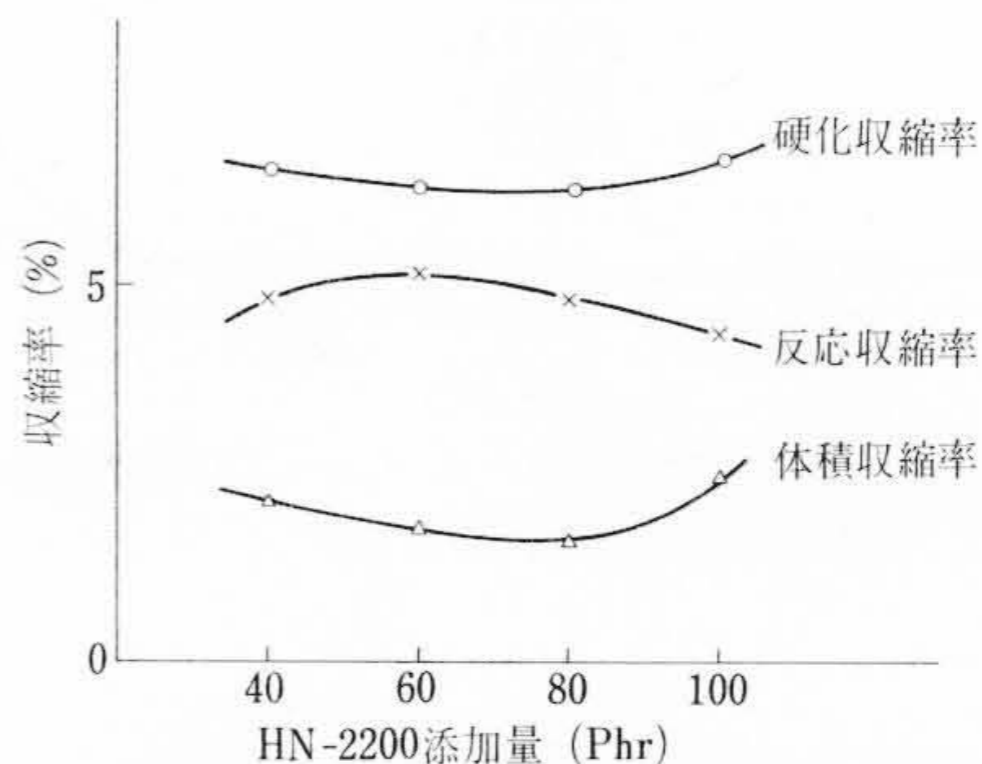


図12 HN-2200添加量と収縮率の関係

を加えることがある。一般的に反応性希釈剤のうち希釈効果のすぐれたモノエポキシ化合物は、架橋密度を下げるので硬化物の電気的、機械的性質が低下する傾向にある。非反応性希釈剤は、未硬化のまま分子内に残るので同様の影響がある(4)。多くの反応性希釈剤が市販されているが、アラルダイトDY-022, DY-023について希釈効果および硬化物の電気特性を測定した。反応性希釈剤添加量100に対して、HN-2200を120重量比追加して試験した。

表8に示す配合物の粘度を図13に示した。その粘度低下効果は著しく、アラルダイトDY-022, DY-023ともに20phr添加すれば、粘度は約1/2に下がる。しかし、希釈剤添加量の異なる硬化物の電気特性(図14~19)に示すように、希釈剤が多くなるほどその特性の低下が大きい。実用上は作業条件と要求特性に応じて希釈剤量を定めなければならない。

3.6 可撓(とう)性付与剤の影響

エポキシ樹脂は他の無溶剤形注型用樹脂に比べて硬化収縮率は小さいが、部品の形状、大きさによっては硬化時の発熱、収縮によるひずみあるいは埋込部品との線膨張率などによってクラックを生ずることがある。

クラックを防止するには、(1) 充てん剤を多量に加える。(2) 埋込部品の形状をなるべく鈍角にする。(3) 硬化時の熱、収縮によ

表8 希釈剤の影響の検討配合

No.	1	2	3	4	5	6	7
エピコート 828	100	100	100	100	100	100	100
HN-2200	80	86	92	104	86	92	104
アラルダイトDY-022	—	5	10	20	—	—	—
アラルダイトDY-023	—	—	—	—	5	10	20
DMP-30	1	1	1	1	1	1	1

硬化条件 130°C/2h

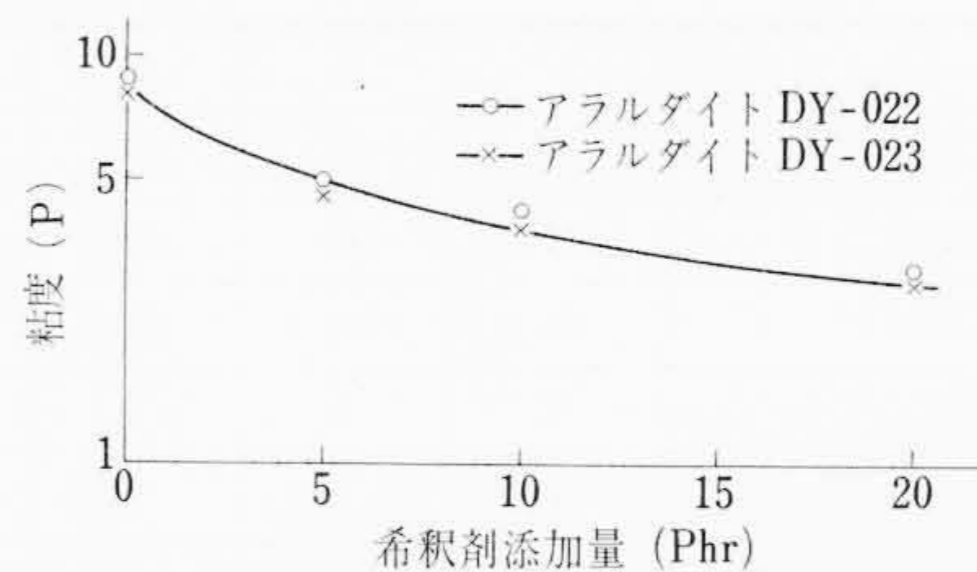


図13 希釈剤添加量と初期粘度の関係 (測定温度25°C)

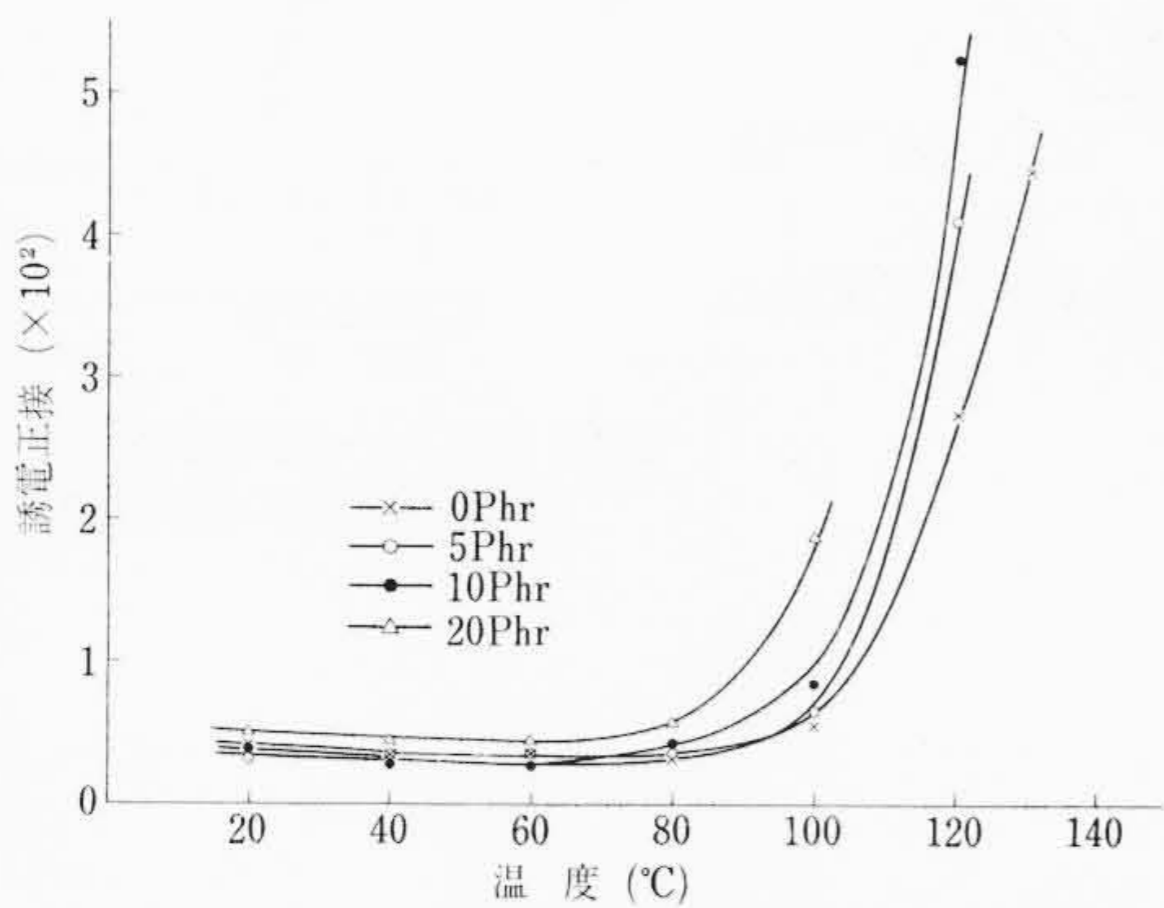


図14 アラルダイトDY-022添加量と誘電正接の温度特性

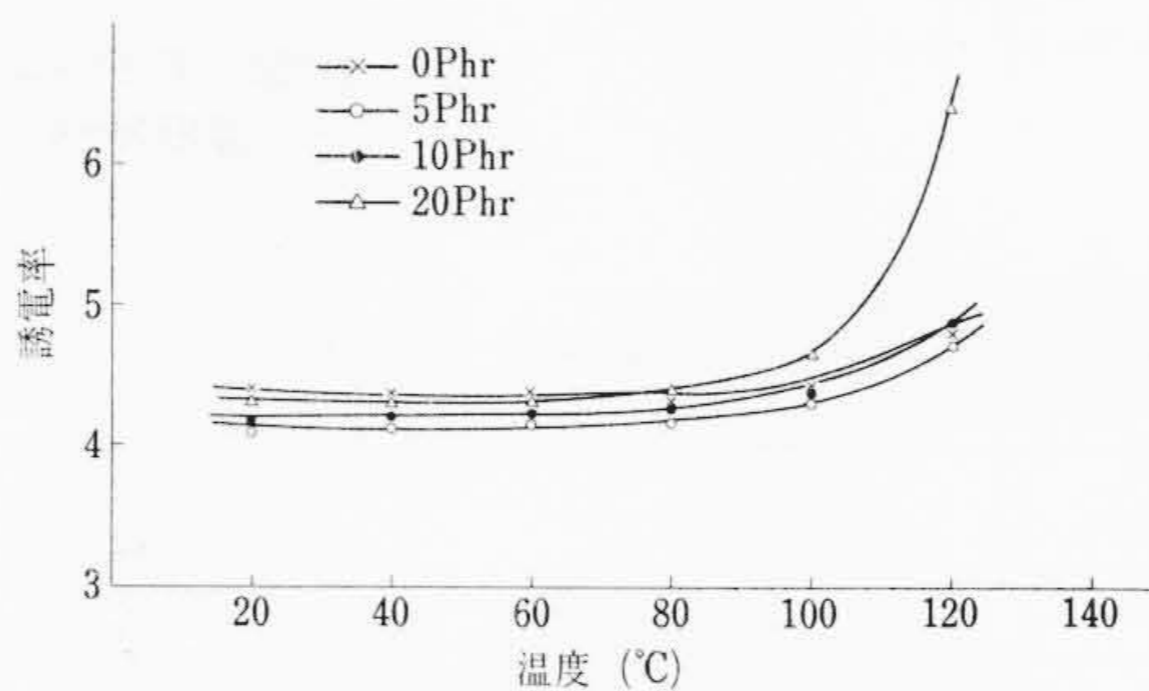


図16 アラルダイトDY-022添加量と誘電率の温度特性

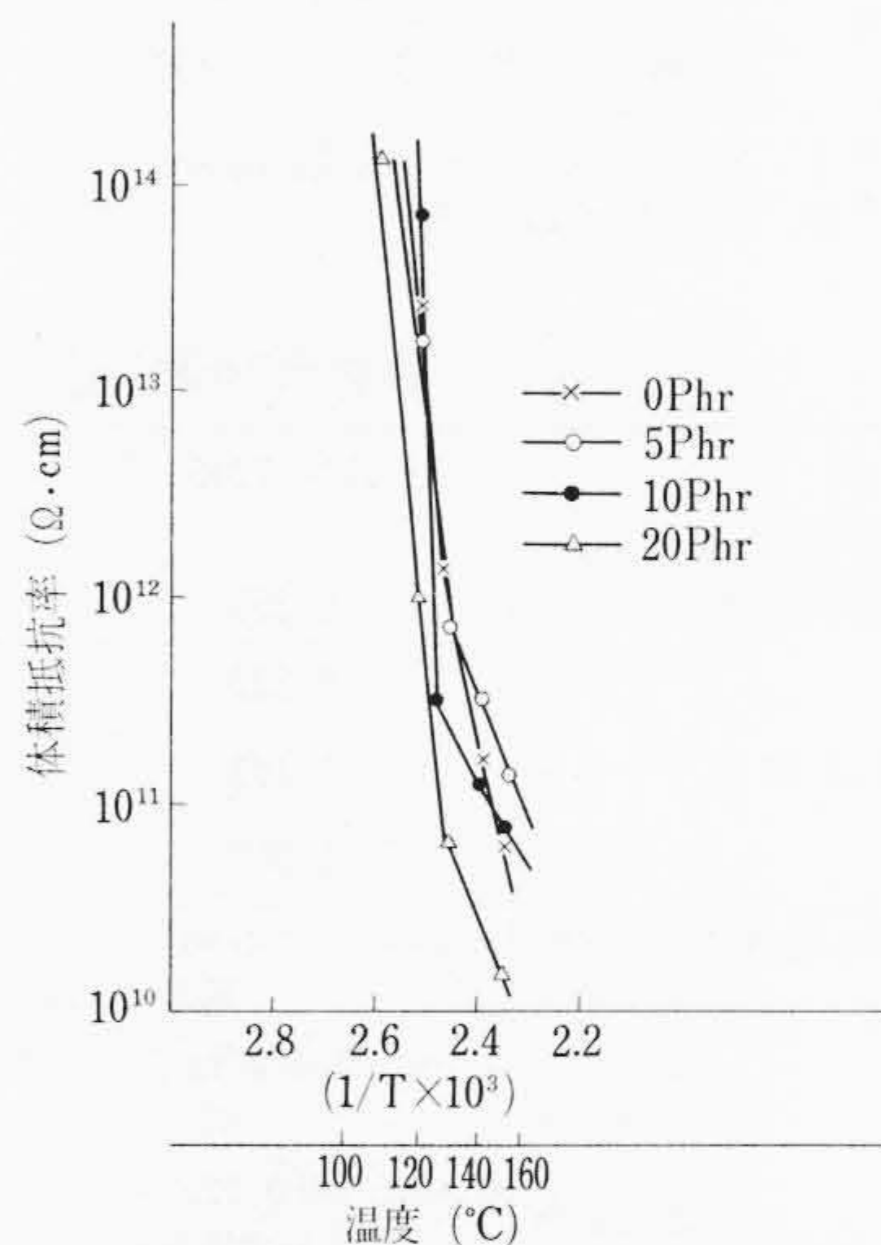


図18 アラルダイトDY-022添加量と体積抵抗率の温度特性

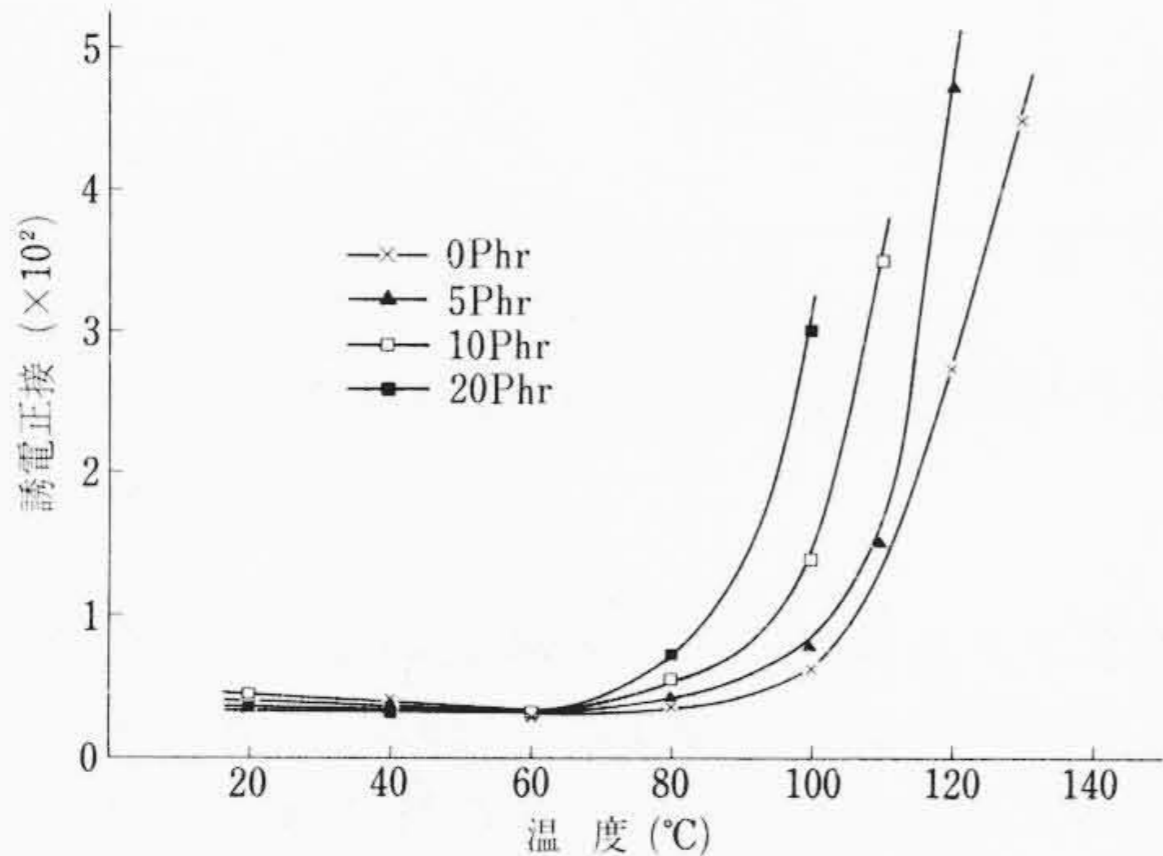


図15 アラルダイトDY-023添加量と誘電正接の温度特性

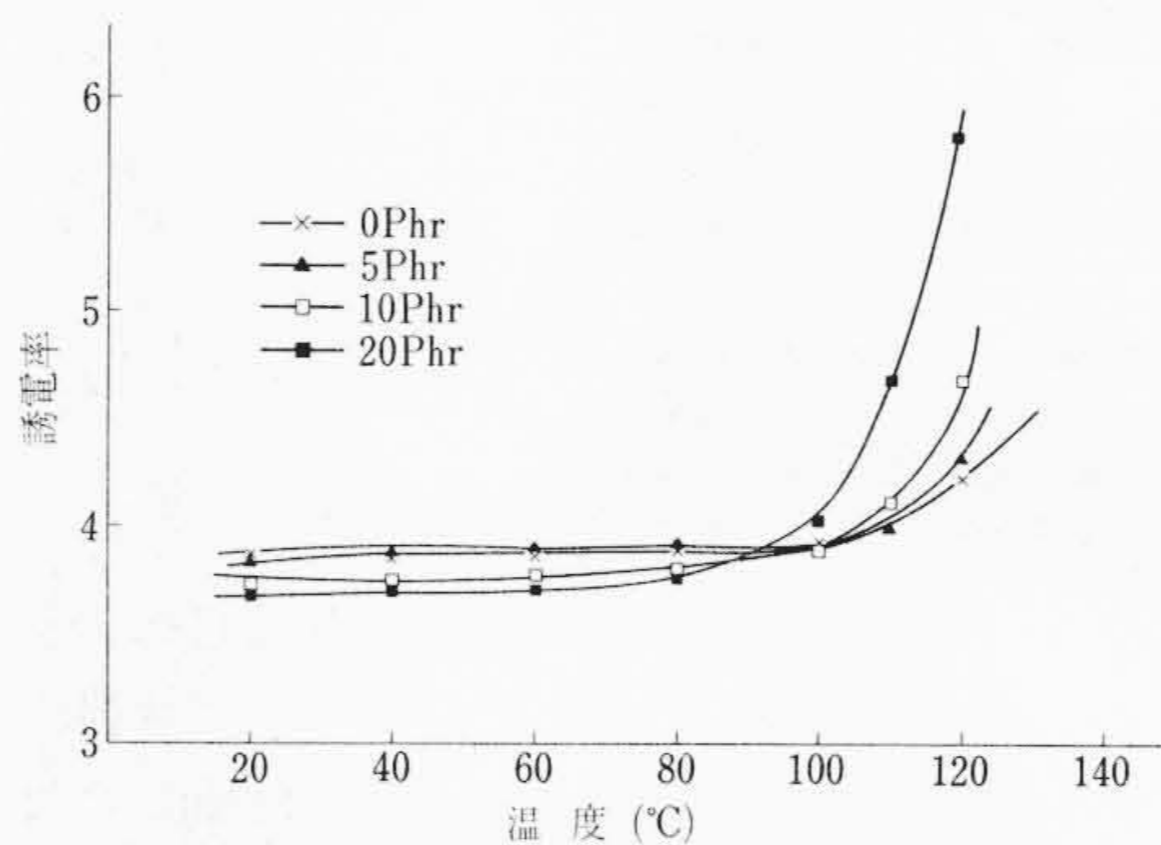


図17 アラルダイトDY-023添加量と誘電率の温度特性

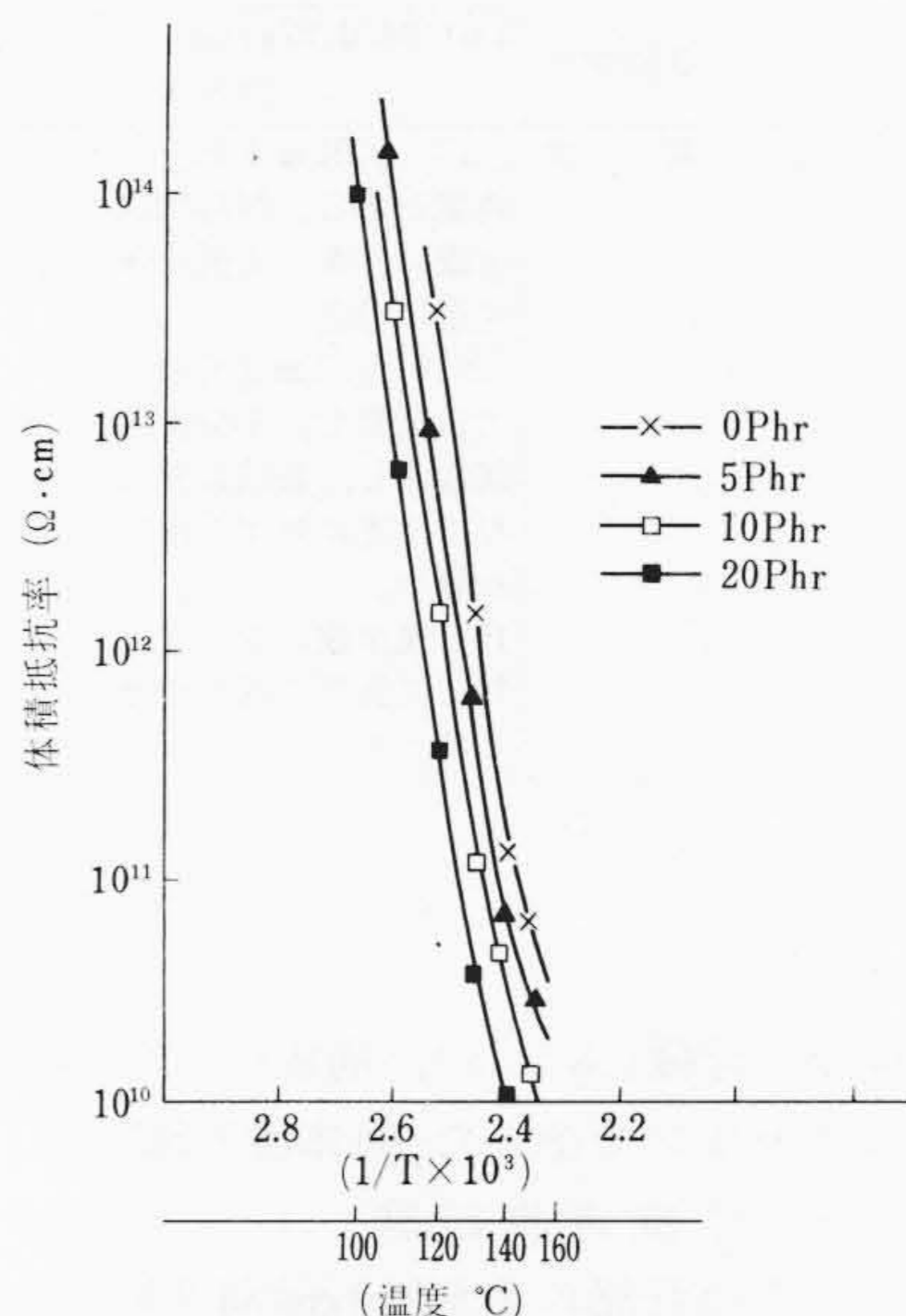


図19 アラルダイトDY-023添加量と体積抵抗率の温度特性

るひずみを小さくする。(4) 高分子量のエポキシ樹脂を用いる。(5) 可撓性付与剤を添加する。などの方法がある。ここではビスフェノール核の両末端にエポキシ基を持つ側鎖状エポキシ樹脂EP-4000⁽⁵⁾の可撓性付与効果を表9に、また表9の各配合物の電気特性を図20~22に示すことにする。通常ビスフェノール形エポキシ樹脂GY-250に対して可撓性エポキシ樹脂の添加量を多くするほど、耐熱衝撃性にすぐれた硬化物が得られるが、電気的、機械的性質が低下する傾向を示している。比較的、電気的、機械的性質を維持し、かつ耐熱衝撃性にすぐれた硬化物を必要とする場合は、混合比50:50付近が適当であることがわかる。

4. HN-2200の急性毒性

エポキシ樹脂の用途の多様化に伴い、樹脂および硬化剤(主としてアミン系)による皮膚疾患が新しい職業病として発生している。エポキシ樹脂の経口投与による毒性は、動物実験の結果をそのまま人間の体重に換算できると仮定すればLD₅₀=30~800gとされている⁽⁶⁾。酸無水物硬化剤については、無水マレイン酸、無水フタル酸などによる皮膚疾患が確認されているが、その他のものについては明らかでない。

HN-2200を取り扱う際に、誤って皮膚に接触あるいは目に入

れた場合を考慮して、急性毒性試験を行なった。なお、比較のためにMHAC, THPAについても同様の試験を行なった。

4.1 試験方法

(1) LD₅₀値 (Van der Wården法)

腹腔内注射, 経口投与……ラット(♂), マウス(♂), THPAはエタノールに溶解(検体濃度40%)。

(2) 皮膚刺激試験 (局所反応試験)

家兎(かと)の耳, 背部に塗布した部位およびその周辺の皮膚に

表9 EP-4000添加量とその特性

No.		1	2	3	4	5	
配合	GY-250	30	40	50	60	70	
	EP-4000	70	60	50	40	30	
	HN-2200*1	54.5	58.3	62.0	65.8	69.5	
	M ₂ -100	1	1	1	1	1	
初期粘度 (P 25°C)		9.6	9.4	9.2	9.1	9.0	
硬化物の特性	H. D. T. (°C)	68	75.5	82	85	94	
	耐トラッキング性	A ₃ C	A ₃ C	A ₃ C	A ₃ C	A ₃ C	
	絶縁抵抗 (Ω)	常態	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³
		2h煮沸後	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³
	曲げ強さ (kg/mm ²)	10.6	12.3	12.9	13.5	14.4	
	耐熱衝撃性 (°C)	-50	-35	-35	-35	-5	

*1 HN-2200/エポキシ基=0.9/1
*2 硬化条件 120°C5h

表10 酸無水物硬化剤の急性毒性試験結果

試験項目	HN-2200	MHAC	THPA
(1) LD ₅₀ (g/kg)			
腹腔内注射 ラット	0.255	—	—
マウス	0.222	—	—
経口投与 ラット	2.102	—	—
マウス	1.707	0.918	3.335
(2) 皮膚刺激試験			
家兎の耳部	0.5ml(0.16g/kg) 異常なし	—	—
背部	2.0ml(0.57g/kg) 異常なし	5ml(2.1g/kg) で赤色	5g(1.7g/kg) 異常なし
1回塗布	0.4ml/回(0.12g/kg) 以上で痛皮形成	1ml/回(0.42g/kg) で皮膚き裂, 赤黒色	5g(1.7g/kg) 異常なし
3回塗布			
(3) 経皮毒性			
家兎の背部	2ml(0.57g/kg) 異常なし	5ml(2.1g/kg) 食欲不振	5g(1.7g/kg) 異常なし
1回塗布	2ml/回(0.57g/kg) 異常なし	1ml/回(0.42g/kg) 皮膚き裂	5g(1.7g/kg) 異常なし
3回塗布			
(4) 眼刺激	(a) 0.01ml以上で刺激がある。24時間後半眼に回復, 1週間後完全に回復。 (b) 0.1ml点眼後では閉眼し, 1分後角膜混濁し, 眼球に光沢なく, 光に対する反応が弱い。 10日後半眼になり光に対して正常に復し充血も消えた。	—	—

発赤, 浮腫(ふしゅ), 痛皮(かひ)形成の有無を調べた。THPAはワセリンで塗った(検体濃度50%)。

(3) 経皮毒性試験

家兎の背部の毛を200cm²刈り取り, 塗布後皮膚から吸収されどのような中毒症状が起こるかを調べた。THPAはワセリンで塗った(検体濃度50%)。

(4) 目刺激試験

家兎の1眼にHN-2200, 他眼にオリーブ油を点眼し角膜の混濁と広がり, 虹彩(こうさい)の充血, 睡眠(すいがん), 出血, 浮腫, 流涙および目やになどを調べた。

4.2 実験結果

LD₅₀から比較すると毒性は, MHAC > HN-2200 > THPAとなる。しかしMHACあるいは, この相当品MNA (Allied社製)は広く一般化された硬化剤で, アミン系硬化剤の毒性の約1/20程度であり, これらを取り扱う際はエポキシ樹脂で留意されている一般的な注意を払えばじゅうぶんである。HN-2200の毒性は,

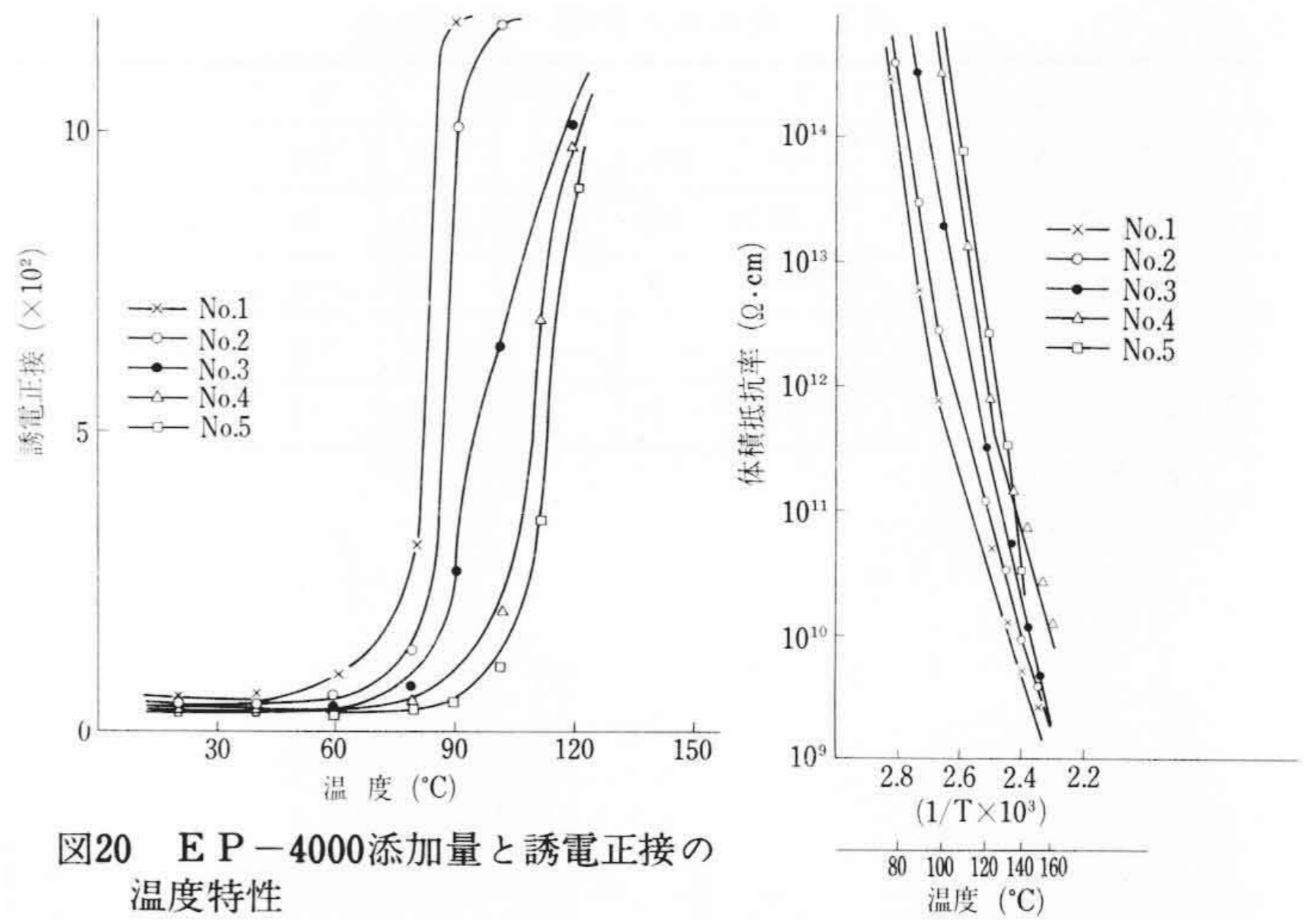


図20 EP-4000添加量と誘電正接の温度特性

図22 EP-4000添加量と体積抵抗率の温度特性

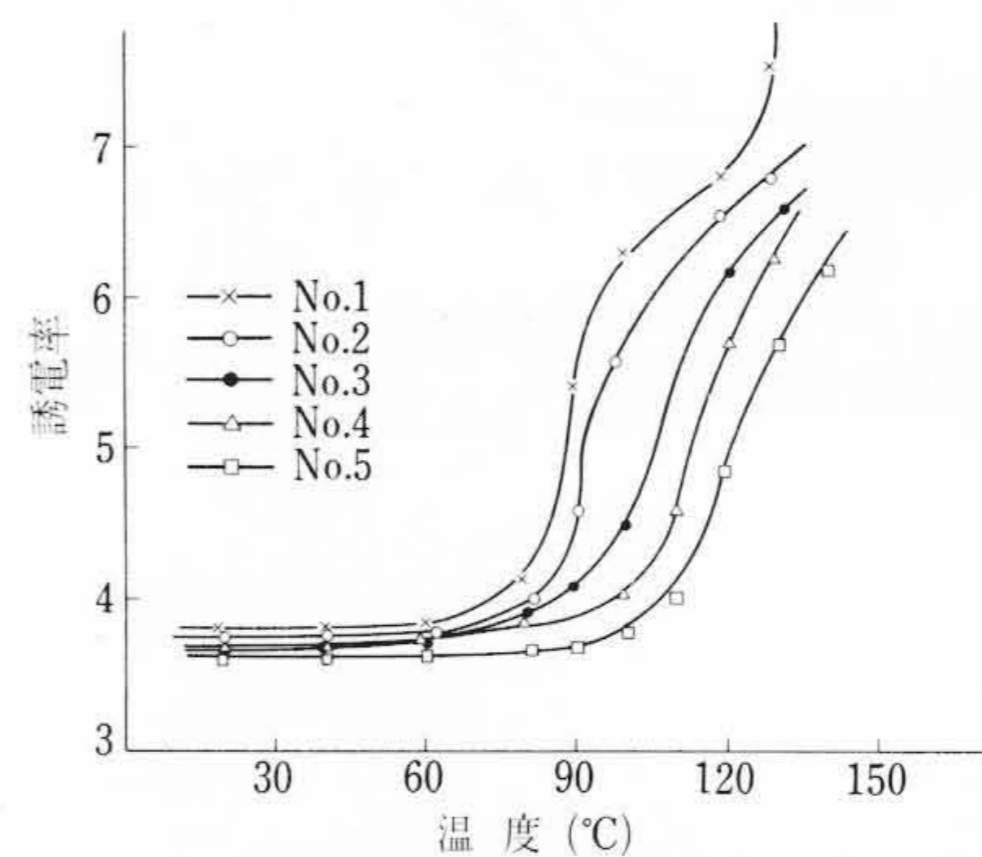


図21 EP-4000添加量と誘電率の温度特性

MHACの約1/2で無水フタル酸のような刺激臭がなく, 人体にはほとんど無害といえるが経口飲下は論外としても, 皮膚に触れたり, 付着したときは石けん水で洗い流し, また目にはいった場合は直ちに洗眼すればじゅうぶんである。

5. 結 言

注型, 含浸あるいは積層用のエポキシ樹脂硬化剤として新たに開発したHN-2200は, すぐれた作業性および硬化特性を持っていることを確認した。本稿では, 応用例について特に触れなかったが, HN-2200の特長を生かした配合物の組成を決定する一助となれば幸いである。特に作業上問題になる皮膚疾患, 毒性については一般的なエポキシ樹脂などの取扱方法および予防処置をとればじゅうぶんであることを確認した。

終わりに終始ご指導いただいた日立化成工業株式会社山崎工場絶材研究課, 検査課試験係グループならびに実験にご協力いただいた真野目, 高崎, 小原, 高橋, 前田の諸氏に深甚の謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 堀辺, 小川: 日立評論 44, 1768 (昭 37)
- (2) R.F.Fisher: J. Polymer Sci., 44, 155 (1960)
- (3) W.Fisch, W.Hofman: J. Polymer Sci., 12, 497 (1954)
W.Fisch, W.Hofman: J. Applied Polymer Chem., 6, 429 (1956)
- (4) 呉羽化学株式会社カタログ: エポキシ樹脂配合希釈剤EX-50
- (5) 旭電化株式会社カタログ: アデカレジ EP-4000
- (6) 古川: "アラルダイトエポキシ樹脂取り扱い上の安全衛生について," ライニング工業会講演要旨 (昭 42)