

# エポキシ樹脂硬化剤MHACの諸特性

## Properties of MHAC as Epoxy Resin Hardener

堀 辺 武\* 小 川 哲 郎\*  
Takeshi Horibe Tetsuo Ogawa

### 内 容 梗 概

エポキシ樹脂硬化剤として開発した無水メチルハイミック酸は室温で液状であるから取り扱いやすく、これを用いて硬化した樹脂の特性は機械的にも、電気的にも、熱的にもほかの硬化剤を用いた場合よりすぐれている。本稿は無水メチルハイミック酸が注型用あるいはコイル含浸用のエポキシ樹脂硬化剤として有用であることを述べている。

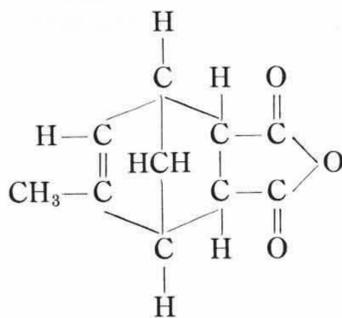
### 1. 緒 言

最近の電気絶縁ワニスには高度の特性を要求されるために、しだいに溶剤形から無溶剤形のワニスに移行しつつある。現在、無溶剤ワニスとして広く利用されている液状不飽和ポリエステル樹脂は従来用いられていた天然樹脂ワニスを駆逐し、電気機器の性能を著しく向上させたが、硬化時の収縮率が大きく、耐熱性にも限度があり、特性のすぐれた無溶剤ワニスの出現が期待されている。

不飽和ポリエステル樹脂の欠点を補う樹脂として最も期待されているのがエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂はおよそ15年前に開発されていたが、高粘度であること、硬化剤の選択がむずかしいこと、安定性が悪いこと、高価であるなどの理由で電気絶縁用としての利用は割合になかった。最近になり低粘度の樹脂、適当な粘度低下剤、あるいはすぐれた硬化剤が開発され、さらに量産化によって比較的安価に入手できるようになったため、電気絶縁材料として不飽和ポリエステル樹脂に十分対抗できるようになってきた。

エポキシ樹脂の特長としては硬化時の収縮率が少ないこと、硬化樹脂の電気的、機械的、化学的、熱的性質がすぐれていることなどがあげられるが、特に重要なことは、同じエポキシ樹脂を用いても使用した硬化剤の種類によって硬化樹脂の特性が著しく違ってくることである。エポキシ樹脂を使いこなすことはその用途に最も適した硬化剤を選択することである。

そのような観点から、われわれはエポキシ樹脂硬化剤の研究を重ね、作業性がよく、特性のよい硬化樹脂をつくるすぐれた硬化剤として無水メチルハイミック酸(日立製作所商品名、学名は $\alpha$ -メチル-3-6-エンドメチレン- $\Delta$ -4-テトラヒドロフタリックアンハイドライド(I)以下MHACと略称する)を開発した。ここではMHAC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。



(I)  
(メチル基の位置は不確定)

### 2. 実験の方法

#### 2.1 使用材料

MHACとしては第1表に示す日立製作所製の二つのグレードのものを用いた。またエポキシ樹脂には第2表に示すものを用いた。

\* 日立製作所山崎工場

第1表 MHAC の 性 状

品 種	MHAC-P	MHAC-L
外 観	液 状	液 状
色 相 (ガードナー)	1	5
比 重 (25°C)	1.23	1.24
粘 度 (25°Cポアズ)	1.8	1.8
中 和 当 量	89	87

第2表 エポキシ樹脂の性状

商 品 名	エポキシ当量	粘 度 (ポアズ)	構 造	製造会社
エビコート 815	175~205	5~9	粘度低下剤含有	シェル石油株式会社
エビコート 828	175~210	100~200	ビスフェノール形	シェル石油株式会社
エビコート X71	320~345	7.5~8	グリンジルエステル	シェル石油株式会社
アラルダイト 6600	175~205	80~120	ビスフェノール形	チバ製品株式会社
アラルダイト F	195	70~110	ビスフェノール形	チバ製品株式会社
アラルダイト E	185	5~6	粘度低下剤含有	チバ製品株式会社
ベークライト ERL-2774	185~195	110~135	ビスフェノール形	U.C.C.
アデカレジン EP-1000	180	5~8	エポキシ化植物油	旭電化株式会社

第3表 酸無水物硬化剤の性状

略号	名 称	分子量	状 態	エビコート 828 に対する配合量	購入先
MNA	無水メチルナジック酸	178	液 状	85	丸正産業株式会社
HHPA	無水ヘキサヒドロフタル酸	154	MP 35°C	80	丸正産業株式会社
DSA	無水ドデセニルコハク酸	266	液 状	130	丸正産業株式会社
PA	無 水 フ タ ル 酸	148	MP 128°C	45	和光純薬株式会社

第4表 芳香族アミン硬化剤の性状

略号	名 称	分子量	融 点 (°C)	エビコート 828 に対する配合量	購入先
MPD	メタフェニレンジアミン	108	60	14	丸正産業株式会社
DDM	ジアミノジフェニルメタン	198	85	27	丸正産業株式会社
DDS	ジアミノジフェニルスルホン	248	170~180	35	丸正産業株式会社

第5表 充てん剤の性状

略 称	組 成	購 入 先
エロジール	シリカエアロゲル	独 デグussa社
石 英 粉	石英粉 3H, 200~250 メッシュ	長瀬産業株式会社
炭 カ ル	超微粒子炭酸カルシウム	日東粉化工株式会社

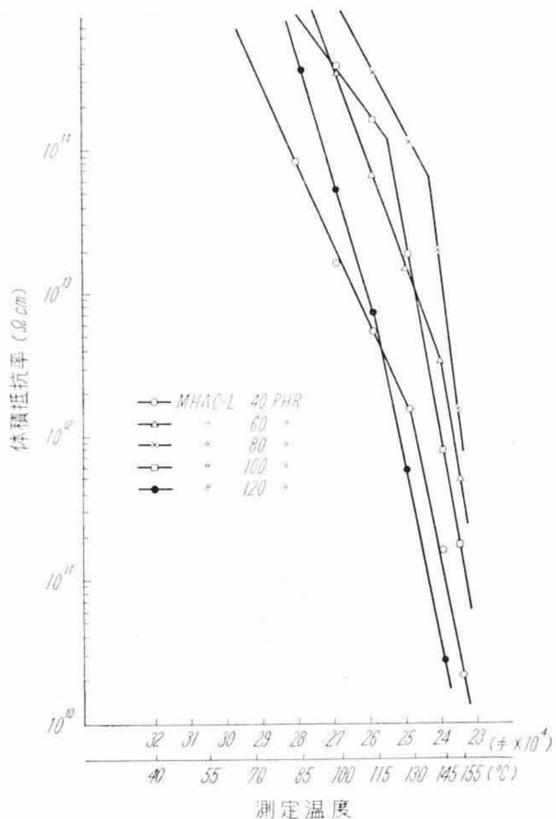
MHAC との比較試験に用いた酸無水物硬化剤を第3表に、芳香族アミン硬化剤を第4表に示す。そのほか硬化促進剤としてRhom & Hass社製のDMP-30(トリスジメチルアミノメチルフェノール)を用いた。充てん剤としては第5表に示すものを用いた。

#### 2.2 試験方法

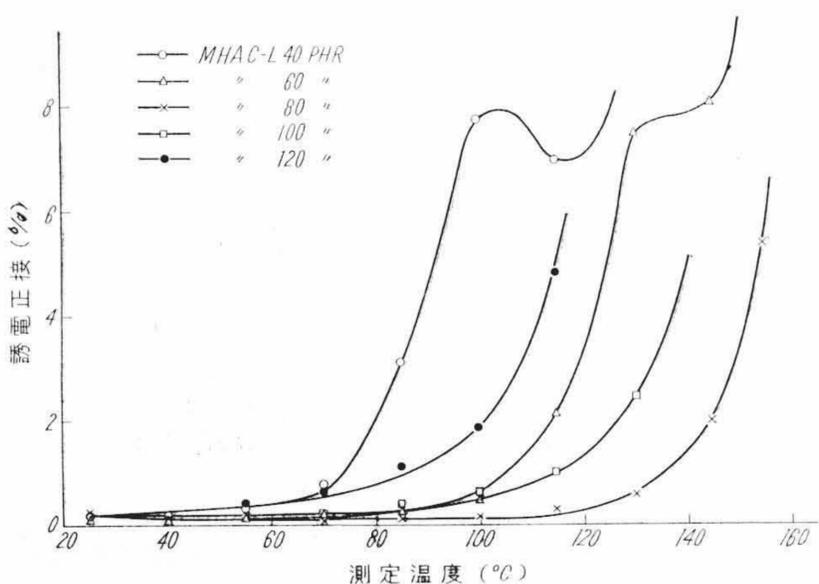
エポキシ樹脂に関する試験方法はとくに規定されていないので、下記の方法によって試験した。

粘度はB形回転粘度計を用いて別に定めた温度で測定した。ゲル

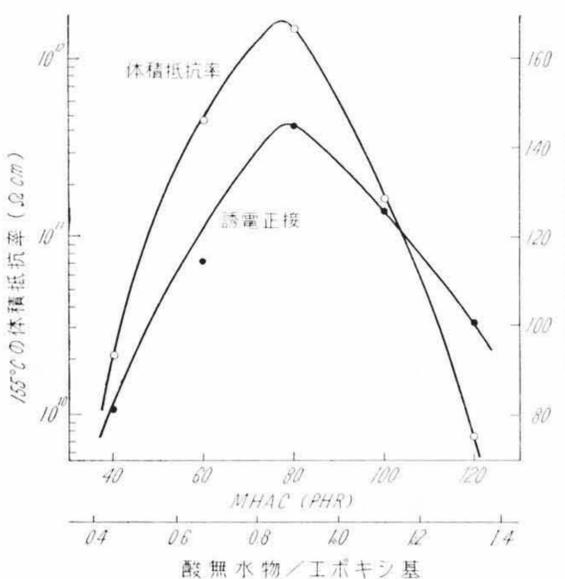




第 3 図 MHAC 配合比を変えた樹脂の体積抵抗率と温度の関係



第 4 図 MHAC 配合比を変えた樹脂の誘電正接と温度の関係

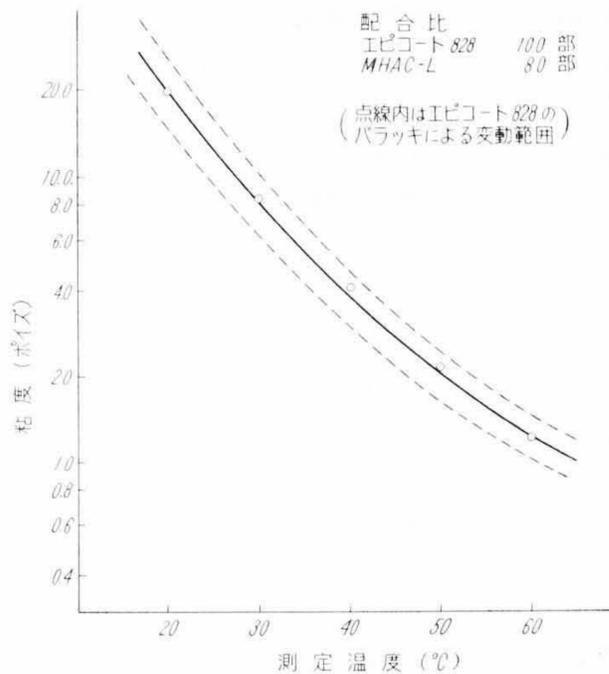


第 5 図 MHAC 配合比と電気特性の関係

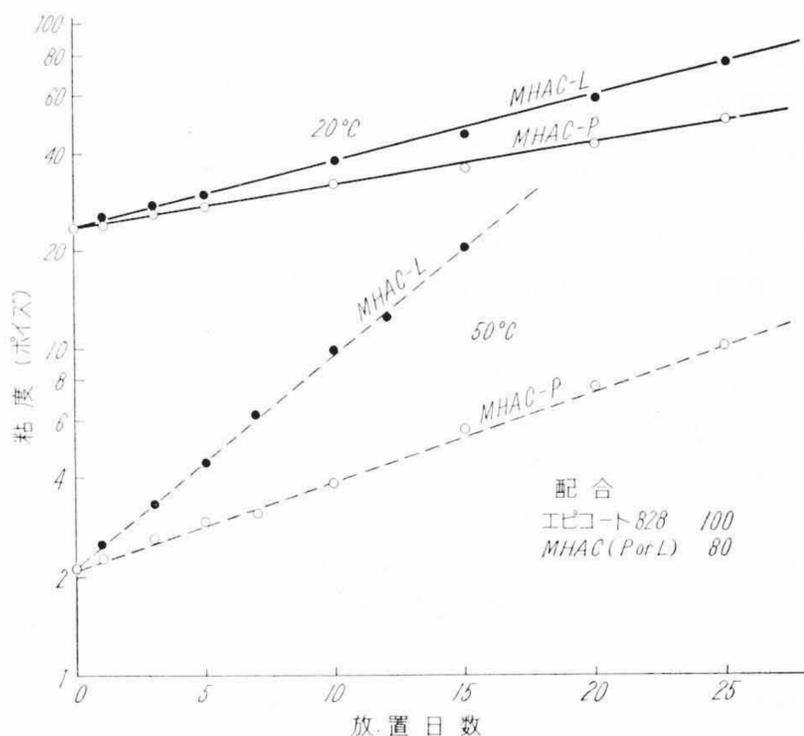
以上の結果をもとに MHAC の配合量はエポコート 828 100 部に対して 80 部, その他の樹脂に対しては酸無水物/エポキシ基が 0.9/1 付近になるようにした。

### 3.2 粘度および安定性

エポキシ樹脂と硬化剤混合物の硬化前の性能としては粘度と安定



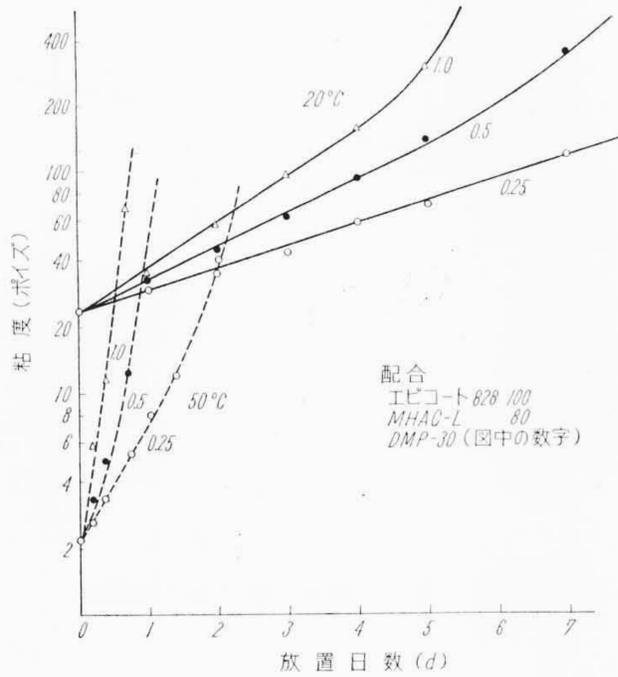
第 6 図 エピコート 828~MHAC-L 混合物の粘度と温度の関係



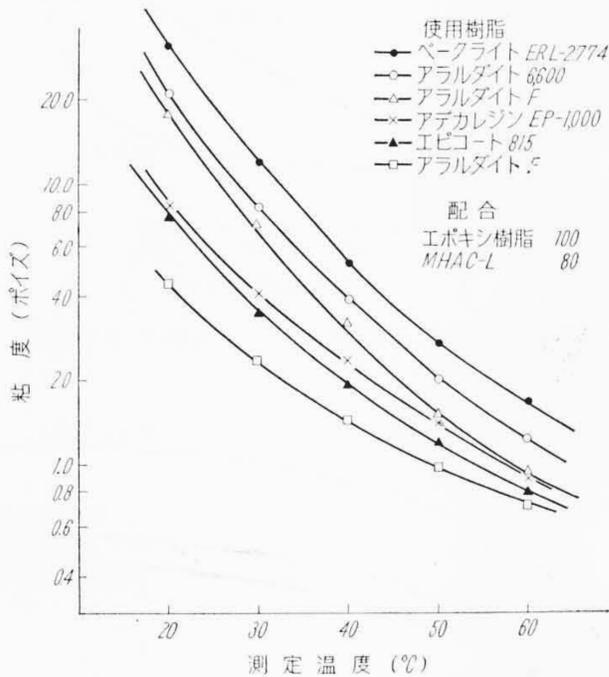
第 7 図 エピコート 828~MHAC 混合物の 20°C および 50°C での粘度変化

性がとくに重要である。高粘度はエポキシ樹脂の大きな欠点の一つであるが、硬化剤として MHAC を使うことによってこの欠点をかなり補うことができる。すなわち MHAC の粘度はエポコート 828 のおよそ 100 分の 1 の低粘度であるため、混合物の粘度も第 6 図に示すような低粘度になる。この混合物は 50°C に加熱すれば 2 ポイズであり、コイル含浸用としての利用も考えられる。

混合物の粘度安定性もきわめて重要である。特にコイル含浸用として応用するときには、実際にコイルに含浸される数倍の量のワニスが必要であり、その使用残の利用度が直接コイル処理費に影響してくるので最も注意が必要である。エポコート 828 と MHAC の混合物の 20°C および 50°C での粘度変化を第 7 図に示す。MHAC-P と L は硬化樹脂の特性ではほとんど差がないが、粘度上昇は L の方が早く、混合物の保存性が重要な場合には P を使う必要がある。P を使えば、混合物を 1 個月間室温に放置しても十分使用できる状態にある。さらに低温に保存すれば、より長期間の保存が可能である。しかし実際には硬化促進剤を併用するので粘度上昇はより急速になる。硬化促進剤として DMP-30 を用いた場合の粘度変化を第 8 図に示す。硬化促進剤は 0.1~2.0 部の範囲で用いるのが普通である。これを多量に使用すれば硬化は促進されるが、粘度上昇も早くなるので、使用条件によって最適量を決めなければならない。注型



第8図 硬化促進剤を添加したエポコート 828~MHAC-L 混合物の粘度変化



第9図 各種エポキシ樹脂~MHAC-L 混合物の粘度と温度の関係

第7表 DMP-30添加量とゲル化時間の関係

DMP-30添加量(部)		0	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0
ゲル化時間 (min)	105°C	—	250	110	75	35	20
	135°C	16時間	125	50	25	15	7

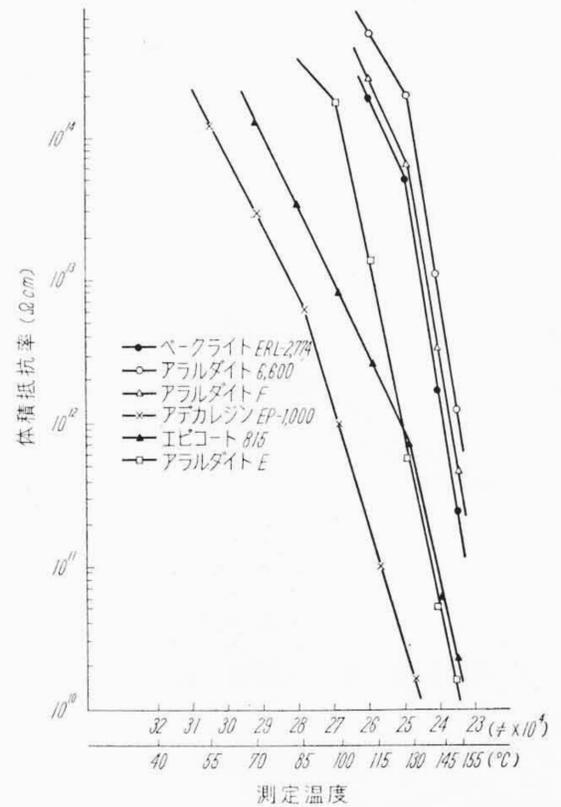
備考 MHAC-L 使用

用などは混合後ただちに使用する場合が多く、しかも金型の回転率をよくするため短時間の硬化が必要であるから、硬化促進剤はDMP-30の場合2部程度がよい。コイル含浸の場合には使用残のワニスの保存ということを考慮して0.1~0.3部程度にすべきである。参考までに、硬化促進剤量とゲル化時間の関係を第7表に示す。

### 3.3 MHACで硬化した各種エポキシ樹脂の特性

MHACはエポコート828以外のあらゆるエポキシ樹脂の硬化剤として使用できる。代表的な市販エポキシ樹脂とMHAC-Lの混合物の粘度と温度の関係を第9図に示す。これらの配合はすべて、エポキシ樹脂100部に対してMHAC-L80部とした。このものにさらにDMP-30を0.5部添加して硬化した樹脂の特性を第8表および第10図に示す。

これらの結果から、エポコート828、ベークライト ERL-2774、アラルダイト 6600、アラルダイト Fはほとんど同等の性質を持っている。これらはいずれも、ビスフェノールA 1モルにエピクロルヒ



第10図 各種エポキシ樹脂~MHAC-L 硬化樹脂の体積抵抗率と温度の関係

第8表 各種エポキシ樹脂~MHAC-L 硬化樹脂の機械的性質

使用エポキシ樹脂	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	圧縮強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	HDT (°C)
エポコート 828	7.0	9.7	12.3	123
ベークライト ERL-2774	6.5	7.7	15.3	124
アラルダイト 6600	7.0	8.5	13.2	118
アラルダイト F	5.9	5.8	13.2	127
アデカレジン EP-1000*	5.1	5.1	10.6	81
エポコート 815	5.6	6.0	11.5	103
アラルダイト E	5.2	5.8	11.2	90

\* 硬化促進剤としてピリジン2部使用、135°C-16時間硬化

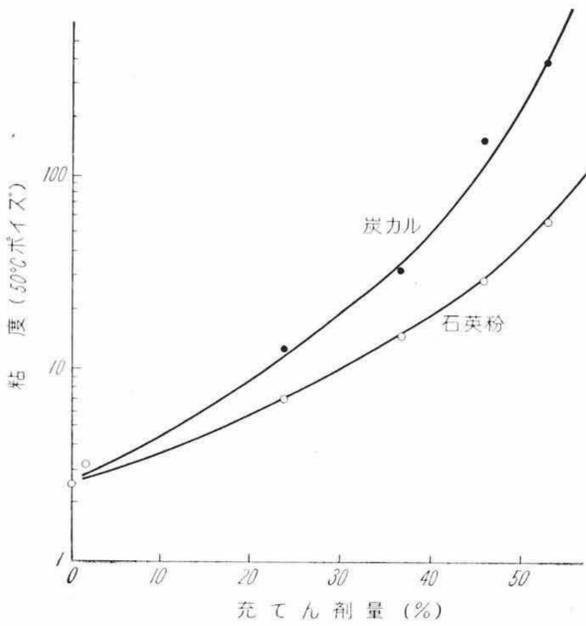
ドリン2モルを付加した形のエポキシ樹脂であり、当然の結果と考えられる。低粘度のエピコート815、アラルダイトE、アデカレジンEP-1000は機械的にも電気的にもいく分劣る。これはエポコート815とアラルダイトEは低粘度にするため粘度低下剤を含んでいるためである。粘度低下剤を使用すると硬化樹脂の諸特性を低下させるので、要求特性との関連で注意して使うべきである。アデカレジンEP-1,000は他と異なり、化学構造上はエポキシ化植物油であり<sup>(4)</sup>、ビスフェノール形の樹脂と同一視はできないが、粘度低下剤を用いた樹脂と同等の特性を持っており、用途によっては経済的に有利である。

### 3.4 充てん剤入り樹脂の特性

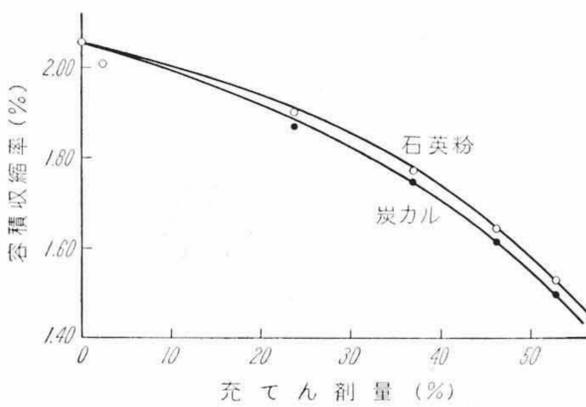
エポキシ樹脂はコイル含浸用などのように低粘度が要求される用途以外に、たとえば注型用などは充てん剤を併用することが多い。それは充てん剤を使用することにより、(1)混合物のコストを下げる。(2)硬化時の熱の逸散を助ける。(3)硬化時の注型品の熱膨張係数と収縮を少なくする。(4)注型品のある種の機械的、電気的性質を変える。などの利点があるためである。ここでは充てん剤として広く用いられている石英粉と炭酸カルシウム(以下炭カルと略す)を選び、第9表の配合で充てん剤の効果を検討した。

混合はまず、エポコート828とMHAC-L混合物にエロジールをまぜ、ペイントロールで混練した。このものを加温した状態で石英粉または炭カルを混合し、十分かきまぜて最後にDMP-30を添加した。混合物の粘度は第11図に示すようにきわめて高いので、注型は加温して粘度を下げて行なう必要がある。石英粉は粒子が大きいので、炭カルに比べて増粘効果が少ないので作業性がよい。

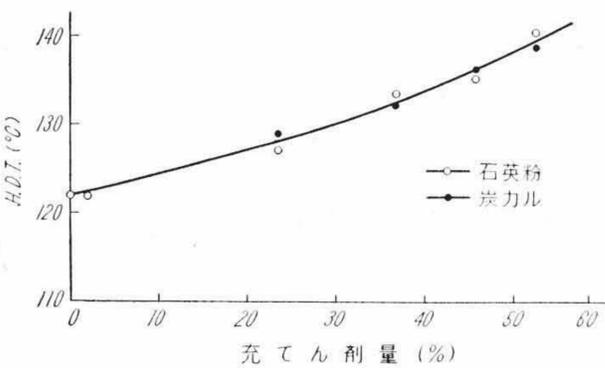
不飽和ポリエステル樹脂の場合には、充てん剤を使用することに



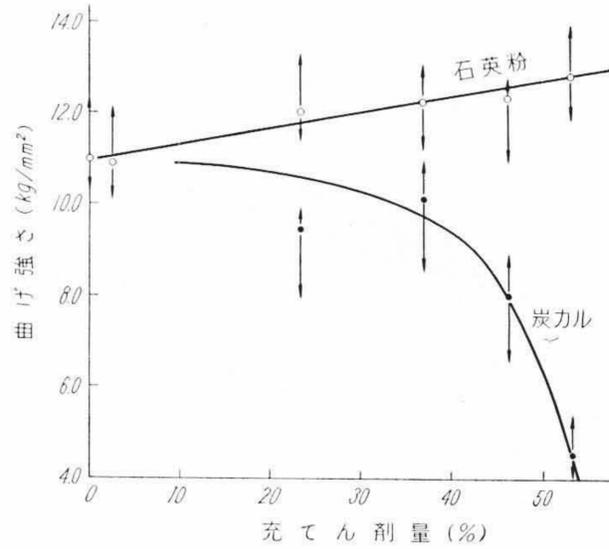
第 11 図 充てん剤量と粘度の関係



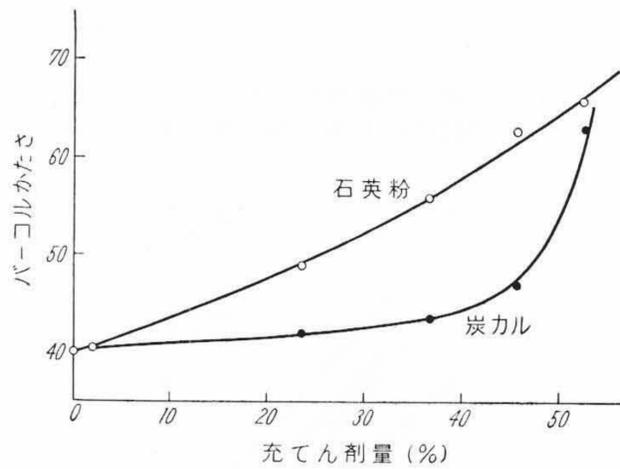
第 12 図 充てん剤量と容積収縮率の関係



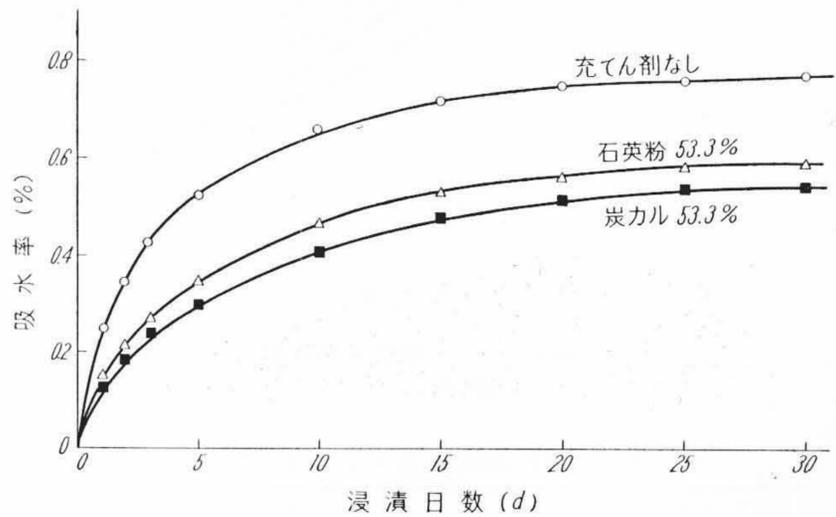
第 13 図 充てん剤量とHDTの関係



第 14 図 充てん剤量と曲げ強さの関係



第 15 図 充てん剤量とパーコルかたさの関係



第 16 図 20°Cでの吸水率の変化

より硬化が促進されたり、防害されたりすることがあるが<sup>(5)</sup>、エポキシ樹脂の場合には特にそのような影響はなかった。

充てん剤量と容積収縮率の関係を第 12 図に示す。値そのものは不飽和ポリエステル樹脂に比べるときわめて小さい。当然のことながら、充てん剤量の増加とともに収縮率は小さくなっている。しかし、充てん剤による差はほとんどない。

充てん剤量と HDT の関係を第 13 図に示す。充てん剤を使用すると一種の補強効果があり、充てん剤量の増加とともに HDT は向上している。この場合も石英粉と炭カルとの差はない。

充てん剤量と曲げ強さとの関係を第 14 図に示す。この場合は石英粉と炭カルとでまったく違った影響を与えることがわかる。すなわち、石英粉の場合は充てん量が増えても曲げ強さはほとんど低下しないが、炭カルの場合は充てん量が増えるとしだいに低下し、50%を越えると急に小さくなる。この原因は明らかでないが、充てん剤粒子の大きさによるものと考えられる。

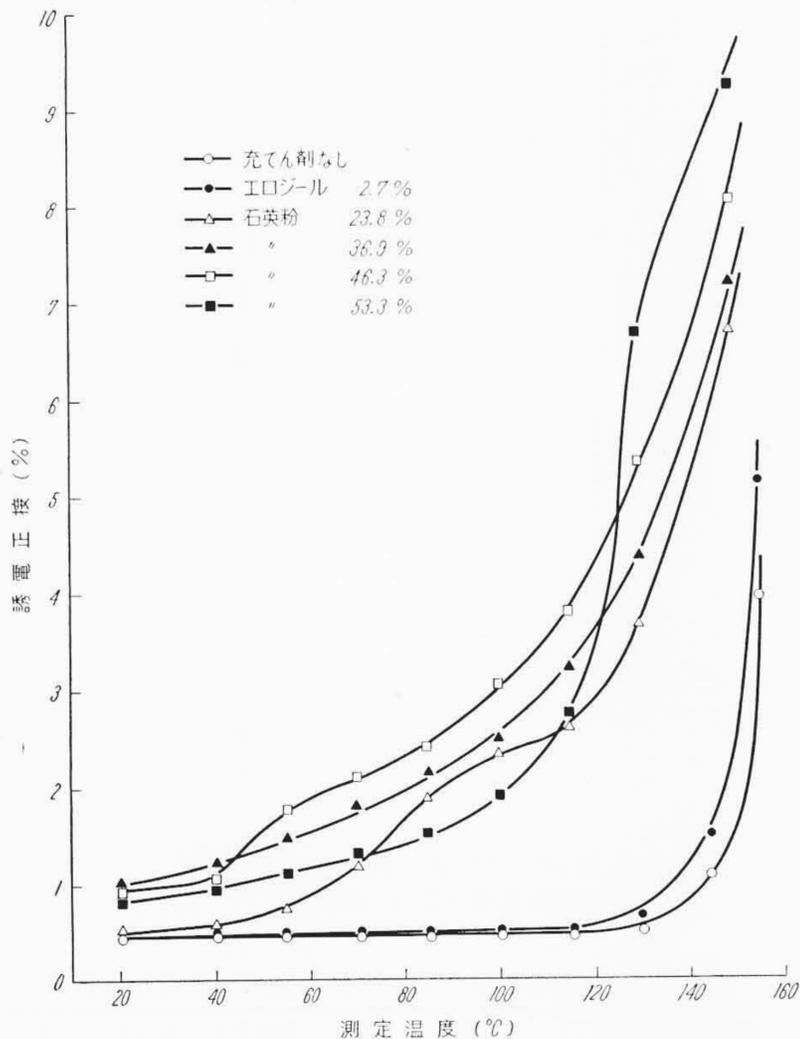
かたさと充てん剤量の関係を第 15 図に示す。かたさに対しても石英粉と炭カルの影響は違うようである。

吸水率を第 16 図に示す。吸水率と充てん剤量の関係は明らかで

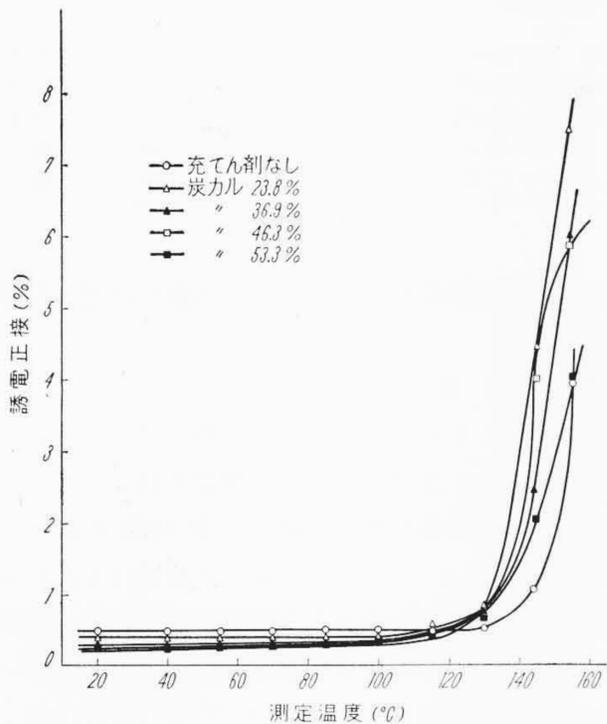
ないが、充てん剤なしの場合よりは充てん剤入りの方が飽和吸水率はいく分小さい。これは充てん剤が無機質で水分を吸わないためである。

充てん剤入り硬化樹脂の誘電正接、誘電率、体積抵抗率をそれぞれ第 17~21 図に示す。

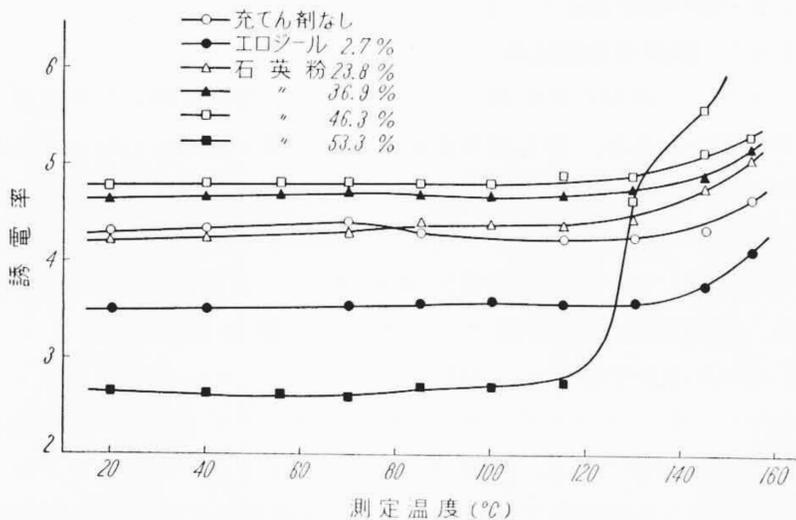
充てん剤、とくに石英粉の使用は誘電正接に対して悪影響を与えるようである。この原因は明らかでないが、マイカ粉を充てんしたポリエステル樹脂にもこのような現象がみられた<sup>(6)</sup>。マイカ粉の場合にはマイカ粉中に含まれるアルカリの影響であると考えたが、石英粉の場合にも同様の影響があるのかも知れない。一般に誘電率は充てん剤の増加とともに大きくなる。一般に石英粉、炭カルの誘電率は樹脂自体のそれよりも大きく、混合体の誘電率は Wagner の理論にしたがって増加するものと考えられる。ところが、充てん量が 50% 以上になると石英粉の場合も炭カルの場合も誘電率は再び低下している。この原因は明らかでないが、増粘ともなつて樹脂板内部に空けきが残るといような特異な現象が影響しているものと考えてよい。石英粉は誘電正接の場合と同様、体積抵抗率にも悪影



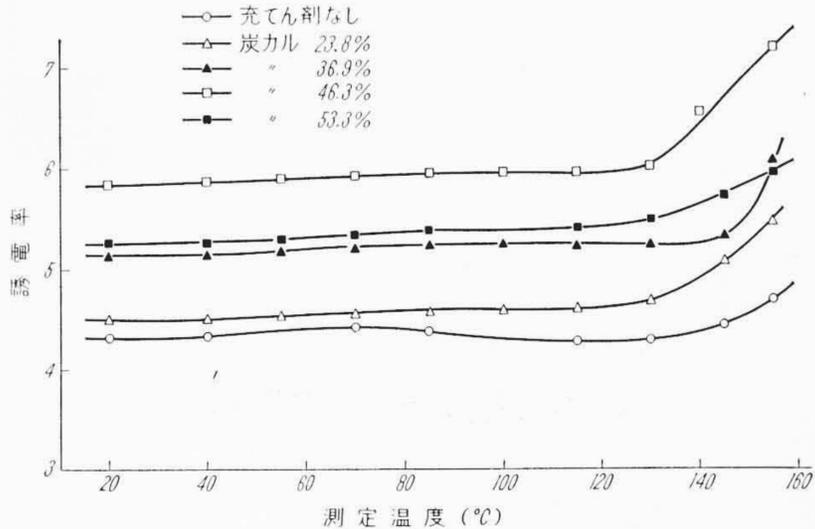
第17図 石英粉充てん樹脂の誘電正接と温度の関係



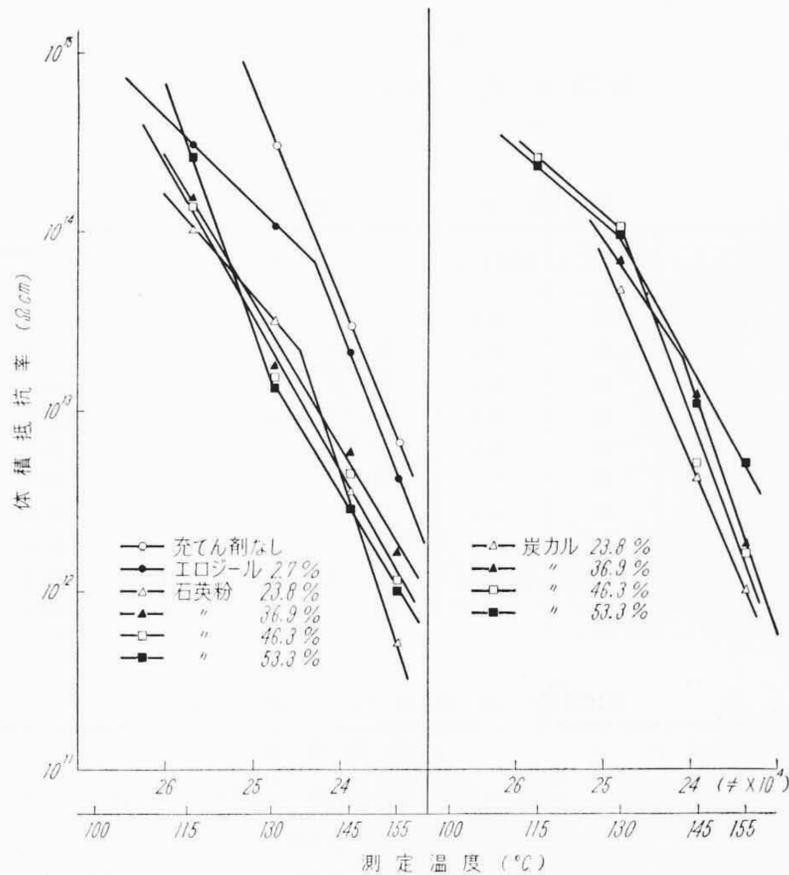
第18図 炭カル充てん樹脂の誘電正接と温度の関係



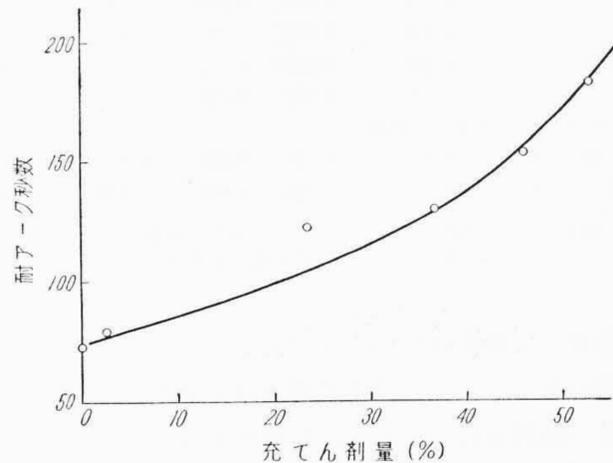
第19図 石英粉充てん樹脂の誘電率と温度の関係



第20図 炭カル充てん樹脂の誘電率と温度の関係



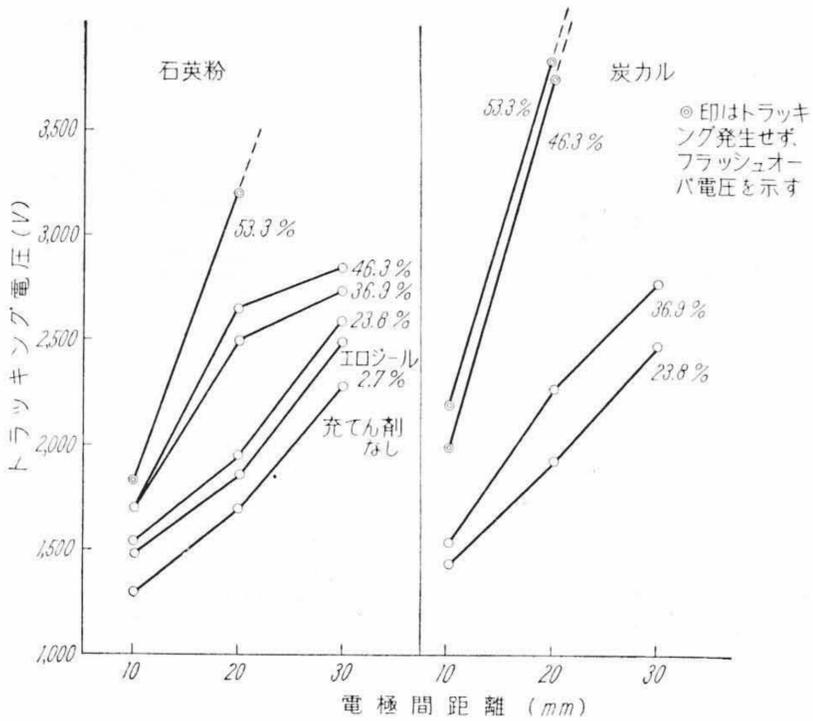
第21図 石英粉および炭カル充てん樹脂の体積抵抗率と温度の関係



第22図 石英粉充てん量と耐アーク性の関係

響を与えているようであるが、炭カルはほとんど悪影響を及ぼさない。しかしいずれにしても、電気的性能は一般の絶縁ワニスや不飽和ポリエステル樹脂に比べるとかなりすぐれた値であり、実用上は充てん剤を使用しても、絶縁材料としての電気的性能は十分である。

石英粉充てん樹脂の充てん剤量と耐アーク性の関係を第22図に示す。エポキシ樹脂単独の耐アーク性はとくにすぐれたものではないが、石英粉を充てんすることにより3分以上のすぐれた値にな



第 23 図 充てん樹脂の電極間距離とトラッキング電圧の関係

第 9 表 充てん剤配合

試番	エポコート 828	MHAC-L	DMP-30	エロジール	石英粉	炭カル	充てん剤量 (%)
1	100	80	0.5	—	—	—	—
2	100	80	0.5	5	—	—	2.7
3	100	80	0.5	5	50	—	23.8
4	100	80	0.5	5	100	—	36.9
5	100	80	0.5	5	150	—	46.3
6	100	80	0.5	5	200	—	53.3
7	100	80	0.5	5	—	50	23.8
8	100	80	0.5	5	—	100	36.9
9	100	80	0.5	5	—	150	46.3
10	100	80	0.5	5	—	200	53.5

第 10 表 耐薬品性試験結果

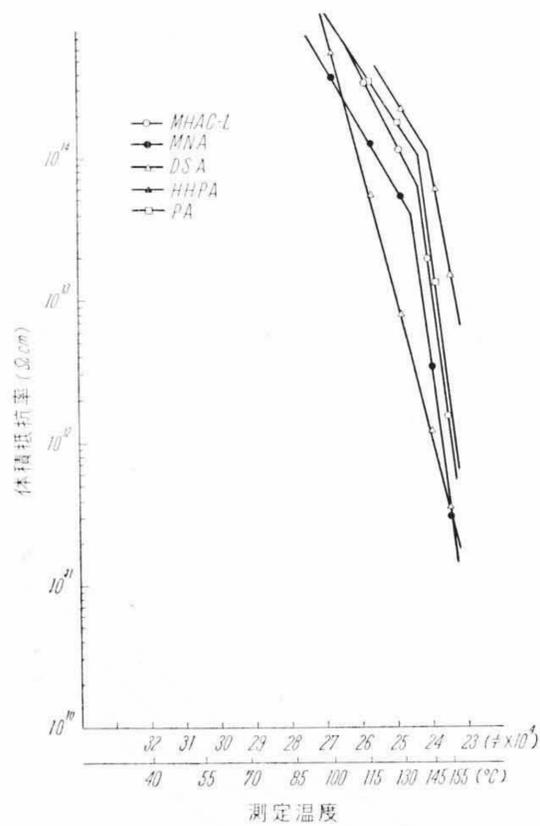
浸漬日数	重量増加率 (%)					
	7	30	60	100	150	200
30% 硫酸	0.220	0.551	0.610	0.735	0.730	0.788
20% 塩酸	0.111	0.499	0.618	△0.911	△1.111	△1.335
王水	0.722	△1.460	△1.500	△1.740	△1.832	△1.898
氷酢酸	0.038	0.135	0.188	0.528	0.642	1.182
10%水酸化ナトリウム	0.261	0.634	0.704	0.876	0.871	0.673
ベンゼン	0.218	0.511	0.605	0.746	0.963	0.886
アセトン	1.230	3.850	7.990	○13.320	○21.758	○20.527
エチルアルコール	0.206	0.205	0.213	0.216	0.213	0.203
ホルマリン	0.225	0.362	0.420	0.784	0.792	0.821
クロホルム	×3日で崩壊	—	—	—	—	—
変圧器油	0.097	0.520	0.565	0.882	0.860	1.018
蒸留水	0.319	0.750	0.836	1.030	1.065	1.151

備考: △ 光沢なし ○ こまかいき裂が入る  
× 崩壊 ○ その他は変化なし

る。石英粉充てん樹脂はブッシングなどへの応用が考えられる。

絶縁材料の耐トラッキング性は最近注目されるようになり、各種の試験方法が検討されている<sup>(7)</sup>。われわれは前に実用の汚染状態を模擬した絶縁表面での耐トラッキング試験方法を報告した<sup>(4)</sup>。この方法で測定したトラッキング電圧を第 23 図に示す。石英粉の場合には 50% 以上充てんするとトラッキングを発生しなくなるが、炭カルの場合は 46% 充てんでもトラッキングを発生しない。このように、充てん剤の種類によるトラッキング電圧の差は粒子の大きさによるものと考えられ、粒子径の小さい炭カルの方が無機物で大きな表面積を占めていることを意味している。

以上、充てん樹脂の特性をみると、石英粉は増粘効果が少なく、多量に充てんでき、しかも特性を著しく低下させることなく、むしろ HDT や耐アーク性などを向上させるので充てん剤としてすぐれ



第 24 図 各種硬化剤を用いた樹脂の体積抵抗率と温度の関係

第 11 表 各種酸無水物硬化樹脂の配合と機械的性質

酸無水物の種類		MHAC-L	MNA	HHPA	DSA	PA
配 合	エポコート 828	100	100	100	100	100
	硬 化 剤	80	80	50	130	45
	DMP-30	0.5	0.5	0.5	0.5	—
機 械 的 性 質	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	8.0	7.9	5.0	5.3	7.8
	曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	12.4	10.3	5.0	7.2	13.1
	圧縮強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	12.3	12.5	12.4	9.4	>18.0
	かたさ (パーコル)	41	40	40	35	42
	H D T (°C)	125	120	120	75	101

ている。低粘度や透明度を必要としない用途には充てん剤を使用した方が有利である。

### 3.5 耐薬品性

耐薬品性がよいこともエポキシ樹脂の特長の一つであり、硬化剤の化学構造の関係など詳細なデータも発表されている<sup>(8)</sup>。MHAC 硬化樹脂についての耐薬品性試験結果を第 10 表に示す。

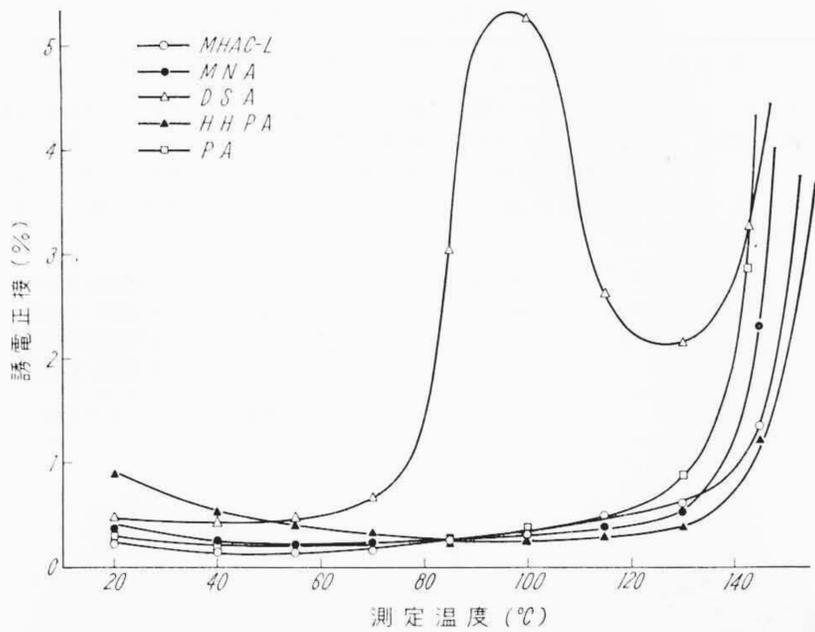
第 10 表からわかるように MHAC 硬化樹脂はほとんどの薬品に耐える。ただしクロホルムのような塩素化炭化水素には膨潤、崩壊した。またアセトンにもかなり膨潤するが、溶解はしない。そのほか、強酸にはいく分表面を侵されるが、溶解の傾向はなく、アルカリや有機溶剤に対しても強いので、ライニング用としての応用も考えられる。

### 3.6 他の硬化剤との比較

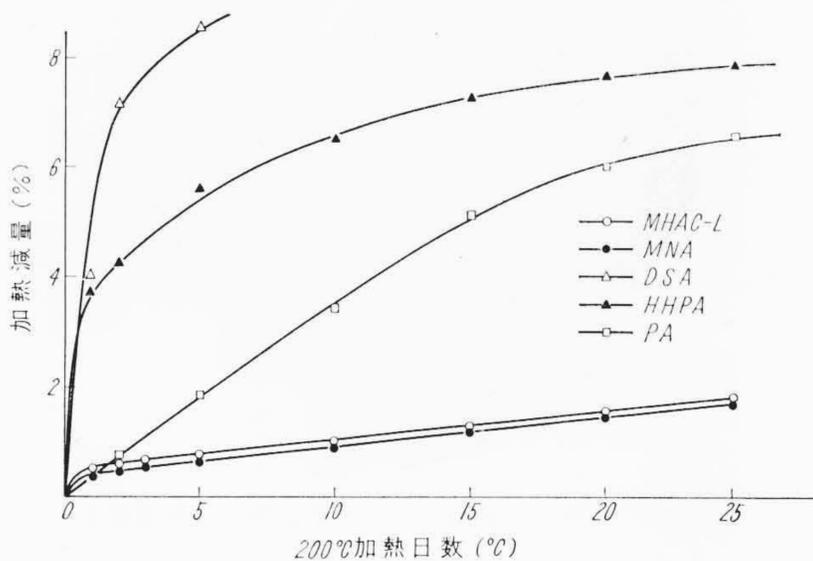
#### 3.6.1 酸無水物硬化剤

エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる酸無水物としては多くの種類があるが、最も実用性があるのは第 4 表に示したようなものである。エポキシ樹脂硬化剤としての特性を比較するために、これらの酸無水物を用いて硬化した樹脂と MHAC 硬化樹脂の特性を試験した。機械的性質を第 11 表に、体積抵抗率を第 24 図に、誘電正接を第 25 図に、加熱減量を第 26 図に示す。

MNA は化学構造上は MHAC と同じ  $\alpha$ -メチル-3,6-エポキシメチレン- $\Delta$ -4-テトラヒドロフタリックアンハイドであり、特性もほとんど同等である。HHPA (ヘキサヒドロフタリックアンハイドライド) は室温では固体であり、取り扱いにくいだが、電気特性はすぐれている。しかし機械的にはいく分弱く、加熱減量が多



第25図 各種硬化剤を用いた樹脂の誘電正接と温度の関係



第26図 各種硬化剤を用いた樹脂の200°Cでの加熱減量の変化

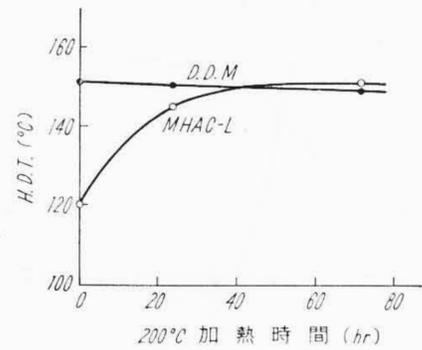
い。DSA (ドデセニルサクシニクアンハイドライド)はMHAC同様液体であるが、長い脂肪族チェーンを持っているために柔らかく、HDTが低く、加熱減量も多い。また誘電正接は100°C付近に極大値があらわれる。多くの酸無水物硬化樹脂のうち、DSA硬化樹脂だけ誘電分散が生ずる理由は明らかでないが、長い脂肪族チェーンの空間障害のための架橋が疎になってセグメントが回転しやすくなったためではないかと考えられるが、この点についてはさらに検討をすすめる予定である。PA(フタルックアンハイドライド)は最も経済的な硬化剤で機械特性、電気特性ともすぐれているが、加熱減量が多い。さらに固体であり、エポキシ樹脂に溶解するとき昇華するなどの欠点もある。これらの結果を総合するとMHACとMNAが最もすぐれていることがわかる。

3.6.2 芳香族アミン硬化剤

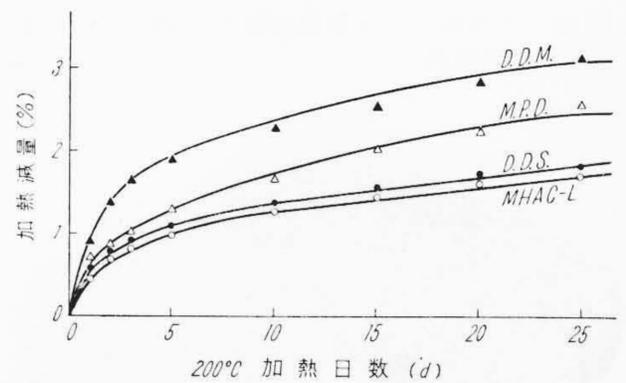
酸無水物硬化剤の特長の一つとして硬化樹脂の耐熱性がすぐれていることがあげられる。ところがこのような樹脂の耐熱性評価方法が確立されていないので、酸無水物硬化樹脂よりも芳香族アミン硬化樹脂の方が耐熱性がよいと思われているむきもある。それはHDTを耐熱性の尺度として考えているためである。HDTは樹脂の架橋度に関係するが、熱分解とは直接の関係がないので耐熱性はより適切な方法で判定する必要がある<sup>(9)</sup>。そのような観点から、種々の方法で芳香族アミン硬化樹脂とMHAC硬化樹脂の耐熱性を比較した<sup>(10)</sup>。芳香族アミンとしてはMPD(メタフェニレンジアミン)、DDM(ジアミノジフェニルメタン)、DDS(ジアミノジフェニルスルホン)を第4表の配合で使用した。硬化条件は105°C 1時間後150°C 5時間とした。ただしDDSの場合は

第12表 芳香族アミン硬化樹脂のHDT

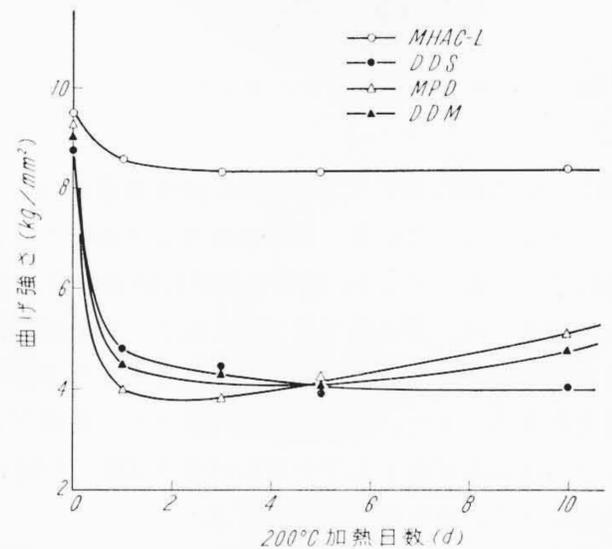
硬化剤の種類	MHAC-L	MPD	DDM	DDS
HDT (°C)	125	149	151	147



第27図 200°C加熱によるHDTの変化



第28図 芳香族アミン硬化樹脂の200°Cでの加熱減量の変化

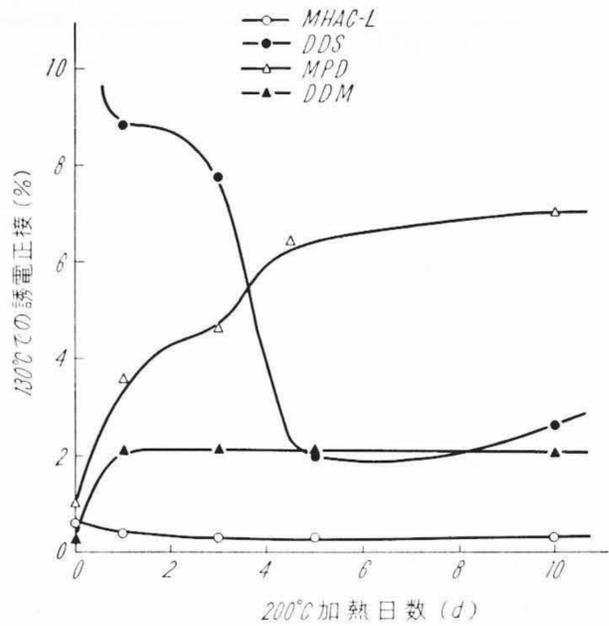


第29図 芳香族アミン硬化樹脂の200°C加熱による曲げ強さの変化

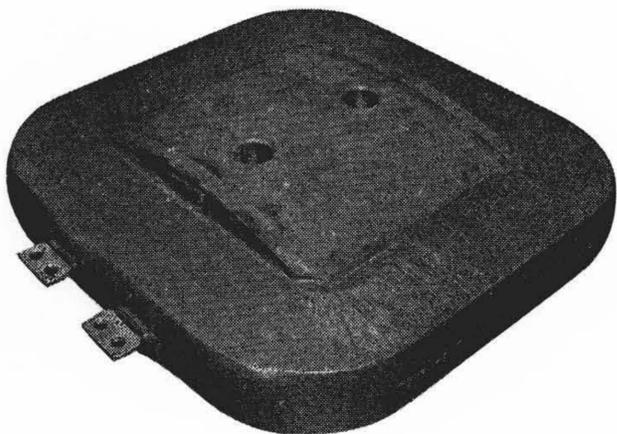
硬化促進剤としてBF<sub>3</sub>-400を一部併用した。硬化樹脂のHDTを第12表に示す。

芳香族アミン硬化樹脂のHDTはMHAC硬化樹脂よりも約30°C高い。MHACは酸無水物硬化剤中では最も高いHDTを与える硬化剤に属しているため、明らかに芳香族アミンの方が高いHDTを与えるといえる。しかしMHAC硬化樹脂でも十分に加熱硬化すれば第27図に示すように高いHDTが得られる。

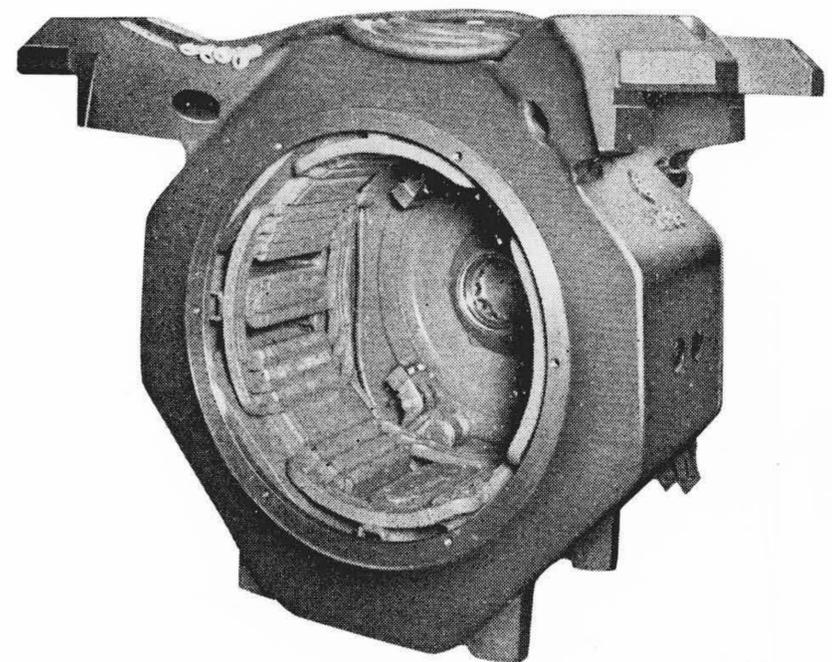
耐熱性はあくまでも加熱後の諸特性の変化によって判定すべきであると考え、まず熱分解を最も明りょうに判定できる加熱減量を測定した。結果を第28図に示す。芳香族アミン硬化樹脂の加熱減量は第26図の酸無水物硬化樹脂に比べるとかなり少なくMHACと同等の値である。しかし第29図に示す200°C加熱後の曲げ強さの変化をみると、芳香族アミン硬化樹脂はいずれも低下が大きく、初期値の2分の1以下になっている。これに対しMHAC硬化樹脂はほとんど低下していない。また第30図に示すように、芳香族アミン硬化樹脂は200°C加熱により誘電正接が大



第 30 図 芳香族アミン硬化樹脂の 200°C 加熱による誘電正接の変化



第 31 図 エポキシ絶縁処理した車両用モータ界磁コイル



第 32 図 エポキシ絶縁処理した車両用モータ固定子

第 13 表 MHAC を用いた配合剤

	配合 1	配合 2	配合 3	配合 4
配	エポコート 828 100	エポコート 828 66	エポコート 815 100	エポコート 828 100
	MHAC-L 80	エポコート×71 34	MHAC-P 80	エポックス 206 20
	エロジール 5	MHAC-L 75	DMP-30 0.5	MHAC-P 125
合	石英粉 200	DMP-30 2		DMP-30 0.3
	DMP-30 2			
硬化条件	100°C-2時間 +130°C-5時間	100°C-2時間 +130°C-5時間	100°C-5時間 +130°C-5時間 +150°C-5時間	100°C-5時間 +130°C-5時間 +150°C-5時間 +180°C-2時間
用途	注 型	注 型	コイル含浸	コイル含浸

大きく変動しているのに対して、MHAC 硬化樹脂はほとんど変化せず、いく分よくなっている。体積抵抗率も芳香族アミン硬化樹脂は加熱によって低下するが、酸無水物硬化樹脂は向上する<sup>(11)</sup>。

これらの結果から、芳香族アミン硬化樹脂の加熱減量は少ないが、分子の切断が起こって曲げ強さや電気特性を低下させているものと考えられる。また、加熱後の曲げ強さが一度低下したのち再びいく分ではあるが向上しているのは分子切断と同時に別の架橋反応が起こっているものと考えられる。

結局、芳香族アミン硬化樹脂は HDT は高いが、高温加熱により機械的にも、電気的にも低下するので、耐熱性は MHAC 硬化樹脂のほうがすぐれていることを確認できた。

#### 4. 応 用 例

以上述べたように MHAC はエポキシ樹脂硬化剤としてすぐれた性能を持っており、各種の用途に応用されている。参考までに各種用途に用いられている配合を第 13 表に示す。

一般の注型には配合 1 でよいが形状が複雑で、き裂が入りやすいときには配合 2 が用いられる。もちろん、配合 2 に充てん剤を併用することはさしつかえない。コイル含浸用には配合 3, 4 が用いられる。

MHAC 硬化樹脂は前に述べたように耐熱性がすぐれているので、きびしい条件で使われる車両用モータの含浸ワニスなどには理想的な材料である。MHAC を用いたエポキシペースで絶縁処理した車両用モータのコイルと固定子の外観を第 31, 32 図に示す。

#### 5. 結 言

注型用あるいはコイル含浸用としてのエポキシ樹脂硬化剤として開発した MHAC は作業性がよく、硬化樹脂の特性もきわめてすぐれていることが確認できた。これの応用によって、電気機器の小形化あるいは大容量化が一段と促進されることが期待される。

なお、エポキシ樹脂としてもビスフェノール形のものばかりでなく、最近では過酢酸法によるシクロアリファティックなエポキシ樹脂も開発されており、これらと MHAC の組み合わせについても検討を続けていく考えである。

終わりに、終始ご指導をいただいた日立製作所山崎工場鶴田、古賀、曾根、野口博士ならびに実験に協力していただいた本城、山口、嶋原、高信の諸氏に対し深甚なる謝意を表す。

#### 参 考 文 献

- (1) 小川, 白土: 日立評論 43, 2063 (昭 36)
- (2) W. Fisch: J. Appl. Chem., 6, 429 (1956)
- (3) R. F. Fischer: J. Polymer Sci., 18, 155 (1960)
- (4) 旭電化カタログ: アデカレジ EP-1000
- (5) 田中, 小川, 阿保: 色材 33, 250 (昭 35)
- (6) 田中, 小川: 強化プラスチック 7, 71 (1961)
- (7) 中島, 金指: 工業材料 9 (12), 93 (昭 36)
- (8) DeHoff, R. L.: Corrosion, 17 (1), 83 (1961)
- (9) 清野: 接着 6 (23), 182 (1962)
- (10) 堀辺, 小川, 曾根: 昭 37 電気連大論文集 342
- (11) 小川, 堀辺: 昭 37 電気連大論文集 341