

## &lt; 総説 &gt;

(受理：平成 29 年 1 月 10 日)

エポキシ樹脂硬化剤について  
Epoxy Resin Hardener鬼塚 賢三\*  
Kenzo ONIZUKA

## 1. はじめに

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と硬化剤から構成される。通常の樹脂であれば、主剤の性質が強く反映されるが、エポキシ樹脂は、硬化剤の種類によっても、硬化剤使用量、硬化条件や硬化後の特性が変化する特徴のある樹脂である。エポキシ基の反応性が高いため様々な化合物と反応でき、用いられるエポキシ樹脂硬化剤は多岐にわたる。今回は一般的な硬化剤の種類やその特性について述べ、特に硬化剤成分をカプセル膜で物理的に被覆することにより、保存安定性と反応性を両立させた潜在性硬化剤にフォーカスを当てて説明する。

## 2. 硬化剤の分類

エポキシ基は大きな歪みエネルギーを持った三員環であり、非常に反応性に富む。そのため、さまざまな活性種と反応して架橋構造をとる。例えば活性水素を持つ化合物は、エポキシ基と付加作用し結合する。そのため、活性水素を2個以上持つものは、エポキシ基を2個以上もったエポキシ樹脂と架橋構造を形成できるため、「硬化剤」となりうる。このタイプを重付加型硬化剤と呼ぶ。

他にもエポキシ基の歪みエネルギーを開放するカチオンまたはアニオンといった触媒があればエポキシ基同士が付加重合し、架橋していく。このタイプの硬化剤を触媒型硬化剤と呼ぶ。

反応性に富んだエポキシ樹脂は硬化剤の種類を変更し、様々な用途に使用される。図1は用途ごとにエポキシ樹脂の硬化剤を分類したものである。

一般的に硬化剤を選ぶと、それに合わせた硬化条件が存在する。アミン系は種類によって室温硬化や加熱硬化でき、酸無水物やフェノール系は加熱硬化のみとなる。図2は硬化剤の使用温度領域と一般的な使用用途を示す。一般的に重付加型反応は硬化温度が高くなると、ガラス転移点といった硬化物物性が向上する。そのため、耐熱性向上をねらった用途では高温で硬化させることが多い。しかしながら工業的には物性は維持したいが硬化温度を下げたい、あるいは硬化時間を短くしたいといった要望がある。その場合、必要に応じて硬化促進剤を併用することもある。

## 3. 一般的な硬化剤について

## 3.1 ポリアミン系硬化剤

ポリアミン系硬化剤は種類も多く、市販されているものでも、脂肪族ポリアミン、芳香族アミン、ポリアミドアミンなどがあり使用される温度幅も広い。脂肪族ポリアミンは、液状のものが多く反応性が高いため、室温付近でもエポキシ樹脂と反応が開始する。硬化物は高接着力となるので、一般的な2液型の接着剤に使用されている。一般的な芳香族アミンは高温での反応となるが、硬化物物性はガラス転移点や靱性は高いものになる。

アミンには1級から3級までの種類があり、1級、2級と3級とではそれぞれ反応形態が異なる。

1級アミンの反応は反応速度定数の違いから2段階で起

## 鬼塚 賢三



略歴：2000年東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻修士課程修了  
同年 旭化成工業株式会社 (現 旭化成株式会社) 入社  
2003年からエポキシ樹脂の開発に従事し、現在に至る。  
趣味：野球、ソフトボール、読書、最近は子供とボードゲームで真剣勝負

\* 旭化成株式会社 機能性硬化材料技術開発グループ  
静岡県富士市鮫島2-1 〒416-8501  
ASAHI KASEI Corporation.  
Performance Curing Material Research & Development Group  
2-1 Samejima, Fuji-shi, Shizuoka 416-8501

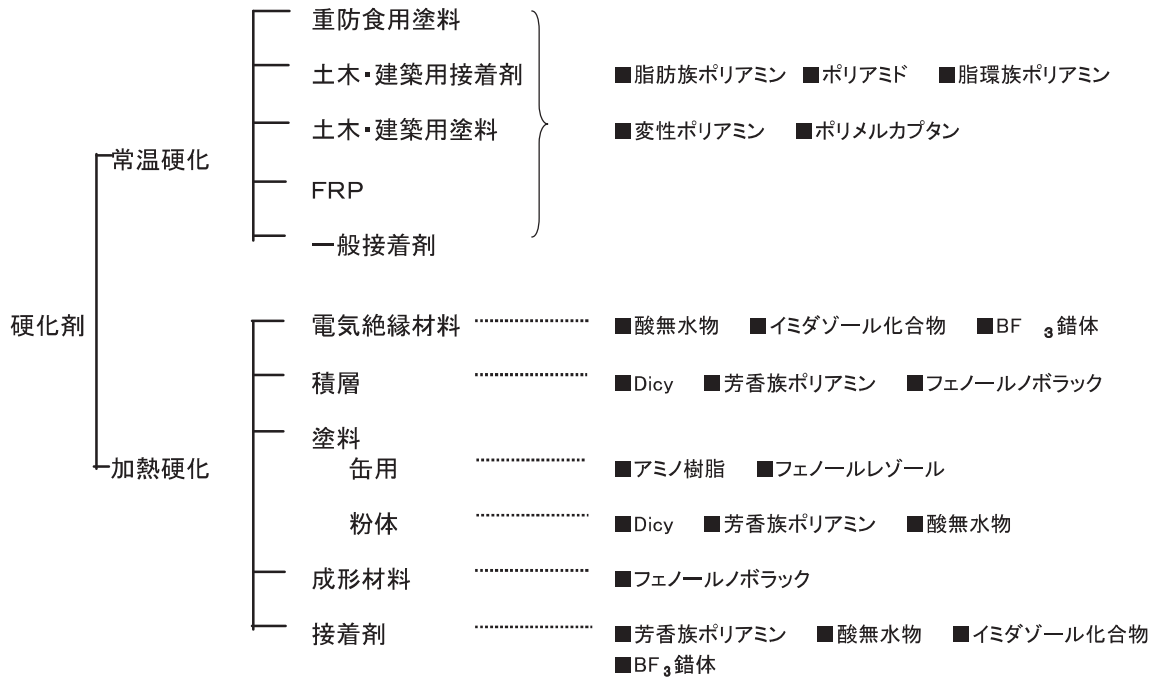


図1 用途別のエポキシ樹脂硬化剤の分類<sup>1)</sup>

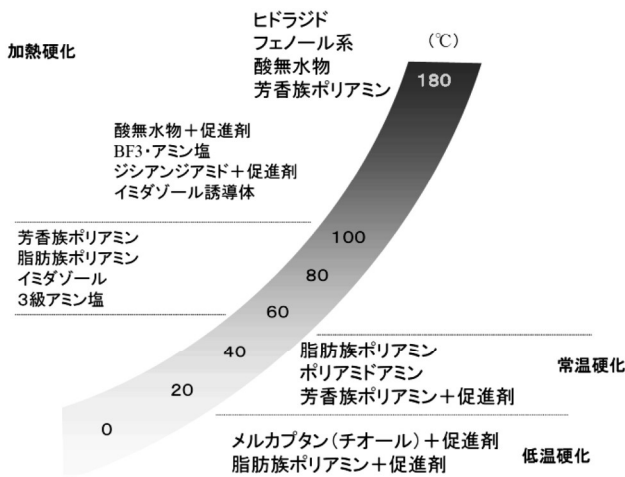


図2 使用温度領域別の硬化剤の分類

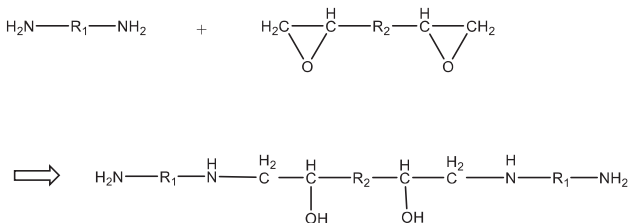


図3 アミン硬化1段階目

こる。まずは1級アミンがエポキシ基と付加反応し(1段階目の反応, 図3), ついで2級アミンの付加反応が起こる(2段階目の反応, 図4)。

アミン化合物の配合量の目安としては, 理論的には当量である。しかしながら, 硬化が進行するに連れ分子運動が抑制され硬化が進行しにくくなるため, エポキシ基と化学

量論的当量もしくは若干多めに仕込むとガラス転移点等硬化物物性は良くなる。多く入れすぎると, 残存するアミンが可塑的に働くため物性は悪くなる。

アミンの付加反応ではルイス酸として働くものを併用すると硬化が促進される。特にフェノールやアルコール類を助剤として使用すると非常に硬化反応が早くなる。

1級, 2級アミンと違い, 3級アミンは触媒型に反応が進行する。アミン基とエポキシ基との反応後の3級アミンはその立体障害から触媒機能は持ちにくい, 低分子が付加している3級アミンは強塩基性であるため触媒機能を持つ。反応機構は, 3級アミンによりエポキシ基がアルコール基になり他のエポキシ基と反応していく機構や, 3級アミンによりエポキシ基が一部アルコールになりそのアルコールが別のエポキシ基と付加していくという機構がある。硬化速度の観点からは, 量の増加あるいは高温にすることで硬化が早くなるが, 硬化物物性の観点からは最適が存在し, 硬化温度も最適温度(100°C付近)が存在する。最適温度, 温度で硬化したときにガラス転移温度などが最も高くなる。3級アミンは硬化時の発熱が大きいのも特徴で, 厚みのある硬化物の作製時には, 内部温度上昇が高くなり割れを生じるため不向きである。そのため, 硬化剤としての使用より, 硬化触媒としての使用が多い。

### 3.2 酸無水物系硬化剤

硬化剤としての酸無水物は固形状から液状までポリアミンほどではないが多くの種類が存在する。最近では固形の無水トリメリット酸を環水添して液状~半固形にしたものも存在する<sup>3)</sup>。種類によっては揮発性・昇華性があり, 作

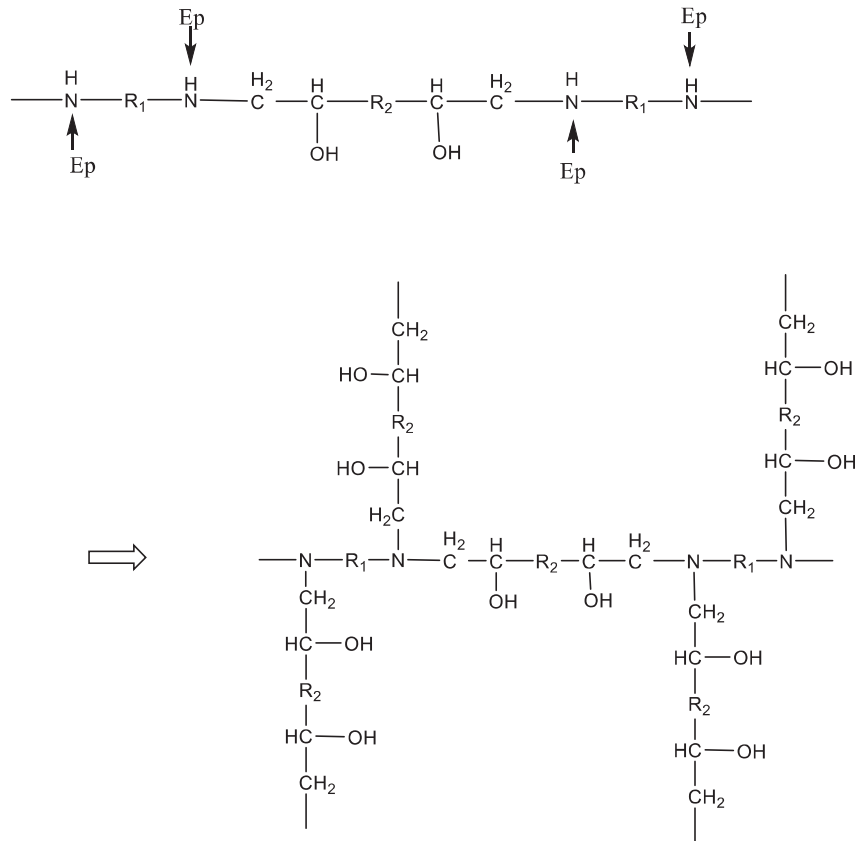


図4 アミン硬化2段階

<反応メカニズム>

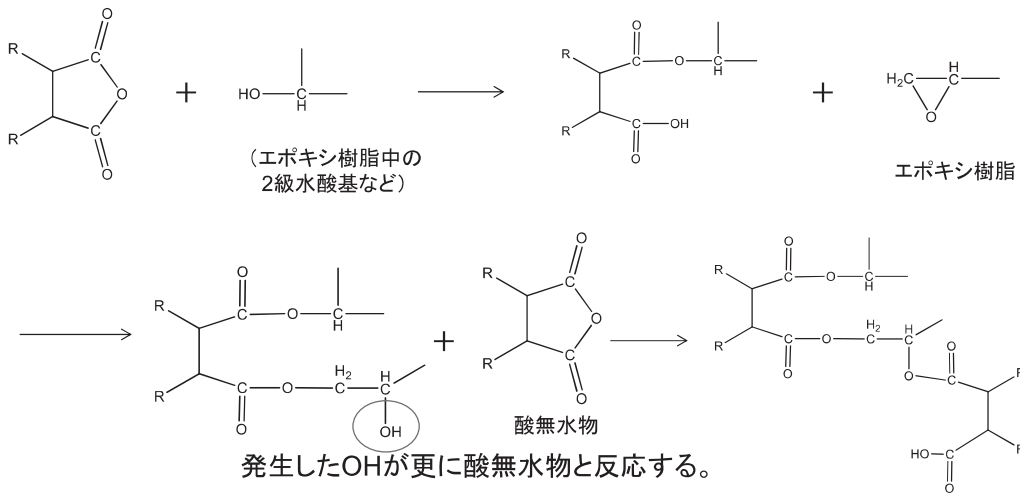


図5 酸無水物硬化\_無触媒系の反応機構

業環境を汚染する懸念点はあるが、皮膚刺激性はアミン系に比べ小さい。硬化には高温が必要となるが、硬化時の収縮が小さく、耐熱性や電気特性が良好になる特徴を活かし、電気絶縁材料として広く使用されている。

固形の酸無水物は絶縁信頼性の観点から、主に加圧ゲル化法による注型材料に用いられる。液状を用いた樹脂配合物は低粘度になるため、液状封止材に使用され、更にフィラメントワインディング工法やプルトリュージョン工法といった易含浸性を要求される工法にも使用される。

酸無水物の硬化機構は、触媒のある系、ない系で変化する。触媒が無い場合、エポキシ樹脂の水酸基が硬化反応の開始剤となる。エポキシ樹脂の水酸基が酸無水物基と反応し、エステル結合となる。その時に生じたカルボン酸とエポキシ基が反応し、エポキシ基から水酸基が生じる。生じた水酸基が更に他の酸無水物基と反応すると交互に反応が進行する(図5)。このような反応形態をとるため、固形樹脂や末端未反応による水酸基が多い場合、エポキシ樹脂と酸無水物との全体の架橋反応は早く進行する。無触媒時

## &lt;反応メカニズム(触媒がある系)&gt;

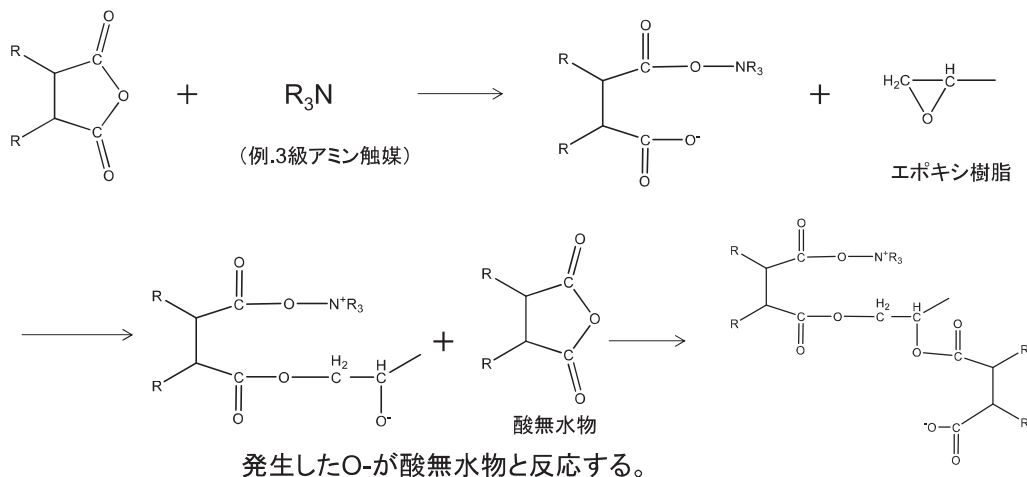


図6 酸無水物硬化\_触媒系反応機構

の配合量の目安としては、エポキシ樹脂に対してエポキシ基の化学量論に対して80~90%となる。化学量論より少なくなるのは、反応中にカルボン酸が生じ酸性条件下になり、エポキシ樹脂の水酸基とエポキシ基が反応するためである。

酸無水物硬化を行う場合、一般的に触媒を使用することが多い。酸無水物硬化の触媒としては、3級アミン類が多く使用される。このとき、触媒が酸無水物を攻撃することにより反応が開始し、生じたカルボニウムイオンがエポキシ基と反応し、その後生じたアルコラートが酸無水物と反応していくことでこちらも交互に反応が進行する(図6)。無触媒系と違い、エポキシ基はほぼ酸無水物と反応していくため、触媒を系内に配合する場合の酸無水物の添加量の目安は、エポキシ基の化学量論に対して95~100%となる。硬化反応の速さは触媒量に依存し、エポキシ樹脂の2級水酸基の影響は少ない。

前述したとおり、酸無水物系硬化物が、電気特性良好、低硬化収縮の特徴を持つのは、両反応機構とも、エポキシ樹脂の開環反応で発生した水酸基を消失し、更に硬化剤自体も開環するという特徴ある反応機構によるものである。

### 3.3 フェノール系硬化剤

フェノール樹脂は縮合時のpHにより、レゾール型かノボラック型に分かれる。エポキシ樹脂の硬化剤として使用されるのは主にノボラック型となる。フェノールの種類によって呼ぶことが多く、一般的にはフェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA型ノボラック等呼んでいる。

フェノール硬化時の硬化物の特徴として、電気特性や耐熱性があげられる。ガラス転移温度自体がそれほど高くない硬化物であっても、他の硬化剤での硬化物に比べ、熱による分解が抑制される。欠点としては、接着力低下や硬

化物の耐衝撃性が弱くなる傾向にある。その際、アミン系硬化剤を一部併用することである程度改善することができる。また、特殊骨格を導入することにより難燃性を付与できる<sup>4)</sup>。

フェノール樹脂とエポキシ樹脂の反応は遅いため、高温による反応もしくは塩基性の硬化促進剤を用いる。硬化促進剤が無い場合、フェノール基が触媒となり、エポキシ樹脂中のアルコール基とエポキシ基の反応も進行する。硬化促進剤がある場合、フェノール基とエポキシ基の反応が優先される。

フェノール樹脂の配合量は、化学量論的に当量が良いが、硬化時の温度、促進剤の量により多少のブレがある。そのため、使用環境に合わせフェノール樹脂量を変更した検討を行う必要がある。

### 3.4 チオール系硬化剤

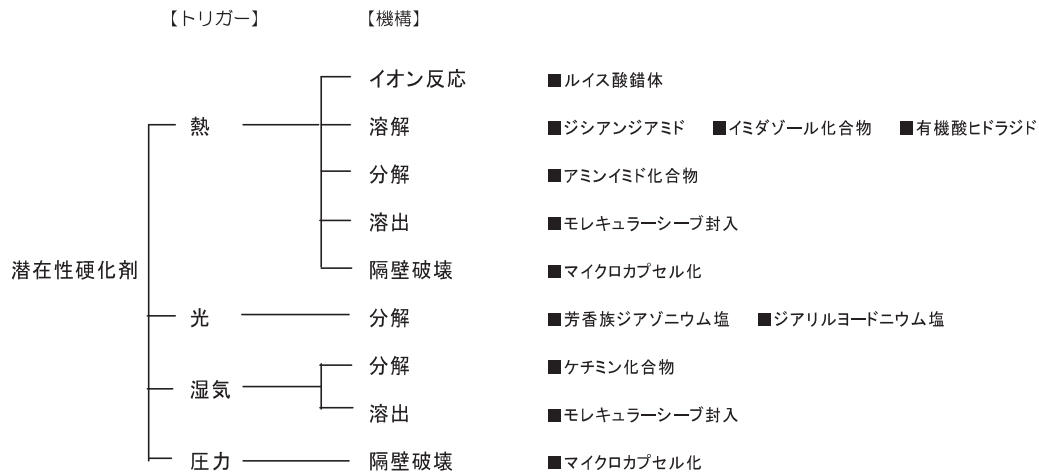
最近のトレンドとして、チオール系硬化剤を使用して、硬化温度を低温化させる傾向がある。チオール基単独では安定性が高く、室温ではエポキシ基との硬化反応は非常に遅い。しかしながら、塩基性化合物存在下の場合には、50~60℃のみならず室温以下(0℃以下)でも硬化が進行する。

チオール系化合物の欠点として、独特の臭気であったり、塩基性存在下では空気中の酸素や酸化物による酸素阻害を受けたりと使用障壁もあった。しかし現在は改良が進み使用する障壁が低くなってきている。

反応性が高いため、使用は難しいものだったが、現在はエポキシ樹脂と予め配合しておき、後述する潜在性硬化剤を用いることで潜在性を出す工夫も行われている。

## 4. 潜在性硬化剤

エポキシ樹脂は使用の際、硬化剤と混合する必要がある。

図7 潜在性硬化剤の分類<sup>2)</sup>

一般的な硬化剤を使用した場合、エポキシ基の反応性の高さから混合直後から反応が開始し、粘度が上昇し始める。そのため、硬化反応を早くしようとする保存安定性がないため、使用現場で混合する必要があり、配合ミスや混合不十分による性能のばらつきが生じる可能性がある。保存安定性を持たせようとする、硬化条件が高温化や長時間化する。エポキシ樹脂は2液混合後の保存安定性と反応性はトレードオフの関係にあり、このようなトレードオフ関係がエポキシ樹脂を使用する上で障害となっている。

このトレードオフ関係を改善すべく、熱や光といった外部からの刺激トリガーにより硬化を開始させるようにした「潜在性硬化剤」がある。潜在性硬化剤を使用することで、室温での保存安定性の向上を図っている。潜在性硬化剤には様々な種類がある。

図7に一般的な潜在性硬化剤の硬化開始トリガーと機構について示す。機構も様々で、モレキュラーシーブやポラス体に硬化剤を封入し湿気や加熱により硬化剤を放出するものや、光により分解しカチオンを発生させるもの、また最近では光により構造が変化しアニオンを生成するタイプの硬化剤もある。

今回は、良く使用されるジシアンジアミドやイミダゾール化合物、ケチミン硬化剤、硬化剤をマイクロカプセル化しエポキシ樹脂に分散させてマスターバッチ化した硬化剤を紹介する。

#### 4.1 ジシアンジアミド

ジシアンジアミドは良く使用される硬化剤である。210°C付近の高い融点を持つ結晶性化合物であり、室温ではエポキシ樹脂中に安定して分散できる。そのため、通常はポリアミンに分類されるが、今回は潜在性硬化剤に分類した。

ジシアンジアミドの硬化開始トリガーは加熱による樹脂への溶融である。単独使用の場合、150°C以上の加熱により、エポキシ樹脂へ溶解し始め、硬化反応が開始する。硬

化温度を下げたい場合はウレア系やイミダゾール系の硬化促進剤と併用することで120~140°Cでの硬化も可能となる。また、この硬化剤は半硬化状態を一定期間保持できるため、プリプレグ工法で使用されることが多い。

硬化物は高耐熱、高接着力となるため、電子材料分野やコンポジット分野で広く使用される。欠点としては溶解する溶剤種が少なく、その溶媒も毒性の高いものが多いことである。そのため、最近では溶剤を使用せず、3本ロール等で均一に樹脂に分散させて評価に使うことが多い。

ジシアンジアミドは化合物内に触媒能をもつ官能基(-CN基)があるため、配合量には注意する必要がある。一般的にエポキシ基と化学量論的に当量ではなく、0.5~0.9当量位となる。特に高温で硬化させる場合(160~180°C)、0.5~0.7当量がガラス転移温度等向上する。特殊な使用方法として、伸びや靱性を出すためにジシアンジアミドを多めに入れる場合もある。

#### 4.2 イミダゾール化合物

イミダゾール化合物もジシアンジアミドと同様に硬化開始トリガーは熱となり、溶解することにより反応を開始する。硬化機能としては、触媒重合型の硬化剤としての働きと他の硬化剤の硬化促進剤としての働きがある。触媒重合型として働く場合、3段階で反応が進行する。第一段階はエポキシ樹脂との付加体を形成し、第二段階として、更にエポキシ樹脂に付加してイオン体(ツィッターイオン)となり、第三段階目にエポキシ樹脂同士の重合反応が開始する<sup>5,6)</sup>。イミダゾール化合物は置換基の種類や置換基数の変化により、多くの種類が存在する。そのため、一概に議論できないが、ジシアンジアミドと比較し、溶解後、硬化開始までに誘導期間を持つので、樹脂中に拡散しやすい<sup>7)</sup>。重合付加反応であるため、配合量は重量で規定することが多い。

イミダゾール化合物は、他の3級アミンと同様に、酸無

水物やアミン類、フェノール類の硬化促進剤として使用できる。促進剤として使用する場合は、配合量としては重量比で規定することが多い。

4.3 ケチミン化合物

脂肪族ポリアミンとケトンと反応させたケチミン化合物の硬化開始トリガーは水分である。空気中の水分もしくは被着体中の水分と反応し、ポリアミンとケトンに分離することにより、生成したポリアミンがエポキシ基との反応を開始する。一液性塗料用やセメント補強として需要がある。非常に良い機構であるが、界面上での反応が優先されてしまうため、厚みのある均一な硬化物が作りにくいのが現状である。

4.4 マイクロカプセル型硬化剤

マイクロカプセル型硬化剤とは、エポキシ樹脂に反応しやすい硬化剤成分をマイクロカプセルに包んで潜在性を持たせた硬化剤である (図8)。樹脂と硬化剤をカプセルにより物理的隔離しているため、硬化開始トリガーが発動されない限り反応は起こりにくい。

マイクロカプセル型硬化剤の反応開始トリガーは、圧力などの物理的な力や熱によるカプセルの破壊である。加熱することで、カプセル成分がガラス転移温度以上の破裂や加熱による硬化剤成分の膨張・液化による染み出しにより硬化が開始する (図9参照)。そのため、硬化が開始す

る因子は、カプセル成分の溶解温度やガラス転移温度、カプセル膜の厚さ、中の硬化剤成分の融点・軟化点となる。さらに、硬化速度に関しては前記因子の他に、カプセル体の平均粒径も硬化速度に起因する。配合時の状態がエポキシ樹脂中に一定粒径の硬化剤が分散した状態となるためである。

更には、スプレー噴射や刷毛塗り等で圧力をかけることや、鋭利なフィラーでカプセル膜を破壊することででも硬化が開始する。

イミダゾール系の硬化剤成分をカプセル化し、液状のエポキシ樹脂中に分散したものを商品名「ノバキュア™」として市販されている。以下、この市販品について説明する。

これら市販されているものは、カプセル化されているため、室温状態では1年以上経過しても硬化は起こりにくい。

開始トリガーは主に熱となり、所定の温度になると硬化が開始する。昇温硬化させたときの硬化イメージを図10に示す。横軸として、高温温度一定のオープンに入れたときの樹脂温上昇と想定した場合も同様の挙動である。硬化開始温度はカプセルの厚みや種類、更にはカプセル化される硬化剤の種類にも依存する。

加熱時による他の熱潜在性硬化剤との違いは反応急峻性である。先に述べたジシアンジアミドやイミダゾールといっ

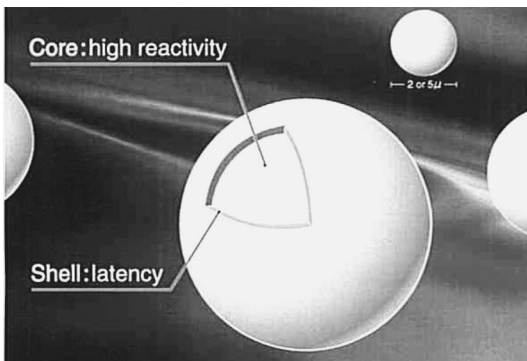


図8 マイクロカプセル型硬化剤の概略図<sup>8)</sup>

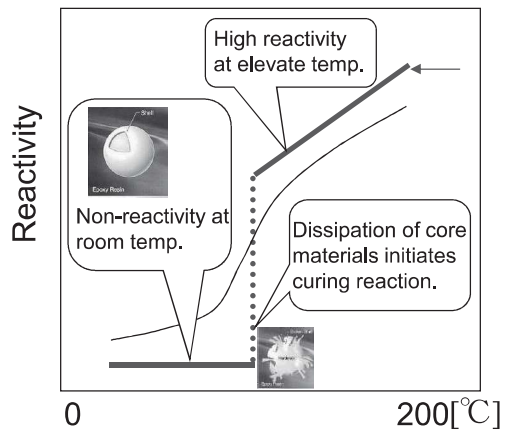


図10 昇温硬化時のイメージ図<sup>10)</sup>

■ Curing mechanism

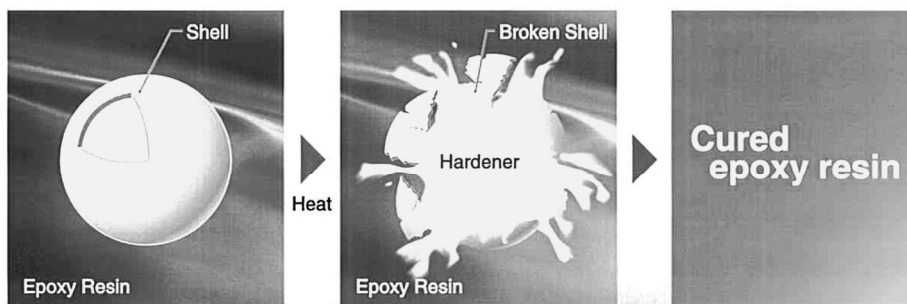


図9 硬化イメージ図<sup>9)</sup>

た固形硬化剤は、熱による溶融→拡散することで硬化開始するため、溶融開始直後の低い温度でもわずかではあるが反応し始める。それに対し、カプセル型硬化剤は所定の温度になったときにカプセルが破壊されて反応が開始する。このとき温度上昇による樹脂の粘度低下も相まって、硬化剤成分が一気に拡散し反応が開始する。そのため、一般的な熱潜在性硬化剤に比べ、全体的に均一な硬化物を作製しやすい。このような利点から、樹脂フローを重視する用途などに多く使用される。

カプセル化の別の利点は、熱潜在性硬化剤と比較して、溶剤に対する耐性が高くなる点である。イミダゾールやジシアンジアミドは溶剤に対する溶解性は低いとはいえ、少量ではあるが溶剤に溶解しエポキシ樹脂と接する。そのため、溶液中でも少しずつ反応が開始し、更に溶剤乾燥時の熱により反応が進行しやすい。カプセル型硬化剤はカプセルが溶解しない溶剤であれば、溶剤中も硬化剤とエポキシ樹脂は隔離状態を保つ。更にトリガーになりうる熱がかからなければ、溶剤乾燥時に温度をかけても反応は進行しにくい。この利点から、フィルム化用途に使用されることも多い。

硬化剤として使用する場合は、触媒重合型であるため配合量は樹脂に対する重量で規定する。添加する重量により、硬化速度、硬化後のガラス転移温度等の硬化物物性が変化するため、配合比の検討も重要である。

マイクロカプセル型硬化剤を硬化触媒として使用する場合も、添加量に応じて硬化速度が変わり、入れれば入れるほど反応は早くなる。用途や硬化剤によっては、硬化物物

性を出そうとすると、硬化剤の重量比の検討が重要となる。**図 11** は汎用エポキシ樹脂を硬化剤ジアミノジフェニルスルホン (DDS) で 180°C 硬化させたときの、エポキシ樹脂の配合量とガラス転移温度の関係である。

触媒非配合系ではアミン硬化のため、エポキシ樹脂は活性水素当量と化学量論的に当量か少し少ないときにガラス転移点は高くなる (活性水酸基当量が同量か少し多い場合が良好)。硬化触媒として、マイクロカプセル型硬化剤を使用した場合、活性水酸基当量よりもエポキシ基の量を増加させた方が硬化物のガラス転移温度が高くなる。この傾向は硬化剤の硬化反応が遅いと顕著となる。これは、一部、カプセル型硬化剤の硬化剤成分による硬化が進行したためと推測している。また、促進剤として使用する場合、濃度だけではなく、カプセルの厚みでも、硬化物物性も変化する傾向にある。そのため、どの程度の保存安定性が必要かも絡めて、使用するグレードを決める必要がある。

## 5. 結 言

一概にエポキシ樹脂の硬化剤といえども、多くの種類が存在し、それに伴い、硬化条件、用途もまちまちである。選定や配合量で重要なのは、教科書どおりに行うだけではなく、実際に硬化させてみることであると感じている。

我々メーカーとしても、市場動向の予測から今後の用途にあった新規樹脂や硬化剤の提案を行っていく予定である。機会があれば、配合メーカーからの提案を受けた開発も行い、エポキシ樹脂の未来を広げていければと考えている。

## 文 献

- 1) 室井宗一, 石村秀一, “入門エポキシ樹脂”, 高分子刊行会, p. 74 (1988).
- 2) 室井宗一, 石村秀一, “入門エポキシ樹脂”, 高分子刊行会, p. 101 (1988).
- 3) 特許第 4826256 号.
- 4) 例えば日本化薬 (株) 技術資料.
- 5) A. Farkas, P. F. Strohm, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 159 (1968).
- 6) V. Jisova, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 2547 (1987).
- 7) M. S. Heise, G. C. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 721 (1990).
- 8) 旭化成 (株) 技術資料.
- 9) 旭化成 (株) 技術資料.
- 10) 旭化成 (株) 技術資料.
- 11) 旭化成 (株) 技術資料.

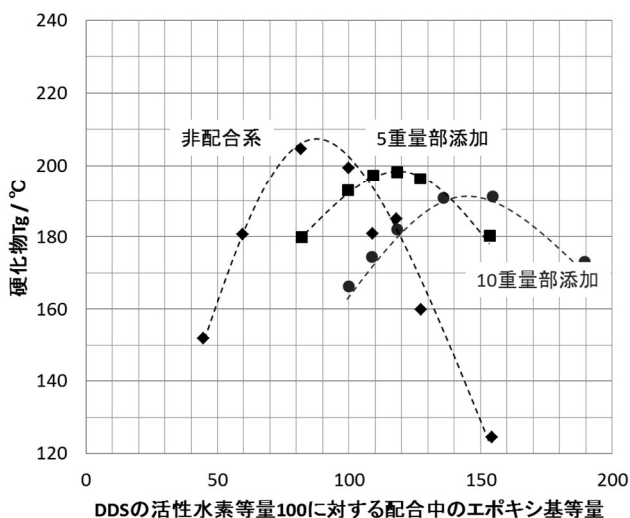


図 11 触媒増加時の硬化物 Tg の変化<sup>11)</sup>

本原稿は「次世代接着材料研究会 Part VI 第 1 回例会」の発表原稿資料を元に記載しております。