

環境対応型アルキルフェノールを用いたエポキシ樹脂の硬化促進

著者	原田 美由紀, 入江 和彦, 越智 光一
雑誌名	ネットワークポリマー
巻	24
号	2
ページ	216-222
発行年	2003-12-10
その他のタイトル	Curing Acceleration of The Epoxy Resin Systems Using Environmental Correspondence Alkyl Phenol Catalysts
URL	http://hdl.handle.net/10112/5817

環境対応型アルキルフェノールを用いたエポキシ樹脂の硬化促進

原田 美由紀*・入江 和彦*・越智 光一*

概 要

内分泌攪乱物質として指定を受けたノニルフェノールに代替する反応促進剤を得るために、アルキル鎖の炭素数が異なる二種のアルキルフェノール（エチルフェノール及びドデシルフェノール）が混合された。それらの混合比は、ノニルフェノールのアルキル鎖の炭素数9と等価になるように設定された。混合物系の促進効果および物性がノニルフェノール系と比較・検討された。その結果、この混合物を一定モル数添加した系において、ノニルフェノール系と同等の反応促進効果・可塑化効果が得られることが明らかとなった。また、希釈剤を加えたときにはノニルフェノールで促進した系に比べて混合物の系が引っ張り試験において優れた伸びを示した。

1. 緒 言

エポキシ樹脂は優れた熱的・機械的性質を持ち、かつ比較的安価であることから工業分野において非常に多く用いられている。特に、塗料・構造用接着剤などの用途に対しては、従来からアミン硬化剤を用いたエポキシ樹脂硬化系が広く用いられてきた。このような用途に関してはその硬化反応が室温で行われるために、エポキシ基と硬化剤の反応性を向上させることも非常に重要である。一般的に、このように反応速度を高めるために促進剤としてフェノール基を有する化合物が用いられており¹⁾、特にノニルフェノールなどに代表されるアルキルフェノールは硬化促進と同時に、そのアルキル鎖による可塑化効果を併せ持つことから工業用途でかなり広く用いられてきた。しかし環境問題が大きく取り沙汰される昨今、内分泌攪乱物質としての認定を受けているアルキル基の炭素数が5～9のアルキルフェノールの、これらの用

途に対する使用は困難となっている²⁾⁻⁴⁾。そのため、これらに代替する促進剤を選定することが急務となっている。

本研究では内分泌攪乱物質として認定を受けていない短鎖及び長鎖のアルキルフェノールを配合することにより代表的な促進剤であるノニルフェノールに代替する物質が得られるのではないかと推測し、実験を行った。すなわち、短鎖のアルキルフェノールにはエチルフェノールを、長鎖のアルキルフェノールにはドデシルフェノールを用い、モル平均当たりにおけるアルキル鎖の炭素数がノニルフェノールと等価となる混合物とノニルフェノールとの反応促進効果及び可塑化効果、また、その添加系における熱的性質及び機械的性質の比較、検討を行なった。

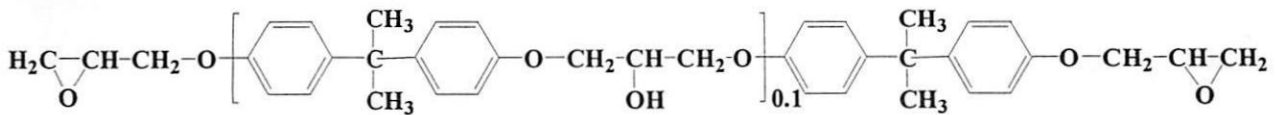
2. 実験

2.1 試薬

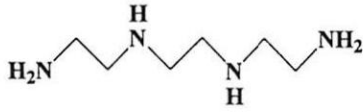
エポキシ樹脂は汎用のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート 828 ; ジャパンエポキシレジン(株)製, Mw=380),

*関西大学工学部

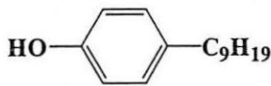
〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35



硬化剤には室温硬化性のトリエチレンテトラミン (TETA; 和光純薬(株)製, Mw=146),



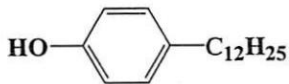
促進剤には, アルキル鎖の炭素数が9のノニルフェノール(NP; 丸善油化(株)製, Mw=220),



また, 内分泌攪乱物質の認定を受けていないアルキル鎖の炭素数が2のエチルフェノール(EP; 丸善



油化(株)製, Mw=122), 及びアルキル鎖の炭素数が12のドデシルフェノール(DDP; 丸善油化(株)製



Mw=262), 希釈剤にはベンジルアルコール(丸善油化(株)製, Mw=124)を用いた。

2.2 試料の硬化

エポキシ樹脂 20g と化学当量の硬化剤, 及び 0.027mol のアルキルフェノールを室温で混合した。加えたアルキルフェノールはエチル, ノニル, ドデシルフェノール及び, エチルフェノールとドデシルフェノールの混合物とした。この混合物は二種をモル比 3:7 で配合させ, モル平均当たりのアルキル鎖の炭素数がノニルフェノールと等しい9となるように配合した。室温において, エチルフェノールは固体, ノニルフェノールとドデシルフェノールは粘性液体であるため, 先にアミンとアルキルフェノール類を混合し攪拌した。さらにエポキシ樹脂を加え十分攪拌し, 室温にて一週間硬

化させたものを測定試料とした。

2.3 測定方法

硬化反応追跡はフーリエ変換赤外吸収装置 (SPECTRUM2000, PERKIN ELMER 社製) を用いた。測定域 $4000\text{cm}^{-1}\sim 450\text{cm}^{-1}$, サイクル数 4, 分解能 4cm^{-1} で KBr 法により行なった。エポキシ基の反応率はピーク面積によるエポキシ基 (910cm^{-1} 付近), 芳香核 (1500cm^{-1} 付近) の吸光度比から求めた。

動的粘弾性測定は非共振強制振動型粘弾性測定解析装置 (E4000 (株)UBM 製) を用いて, 引っ張りモードで行なった。なお, 測定周波数 10Hz, 振幅 $5.0\mu\text{m}$, 昇温速度 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定温度範囲 $-150\sim 250^\circ\text{C}$ とした。また, 試験片は $30\text{mm}\times 5\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ の帯状直方体を用いた。

引っ張り試験の測定はインストロン型引っ張り試験機 (AGS-100A (株)島津製作所) を用いて行なった。J I S 規格 (K7113) 1 (1/2) 号形に従い, クロスヘッドスピード $2\text{mm}/\text{min}$ で測定を行なった。

3. 結果及び考察

3.1 反応促進効果

アルキル基の炭素数が異なるアルキルフェノールの反応促進効果について検討するため, ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び硬化剤の混合物に一定モル量のアルキルフェノールを添加したときのエポキシ基の反応率測定を行った結果を図 1 に示す。全ての硬化系において硬化時間 20 時間程度で反応率は一定値に漸近する傾向が見られたので, ここには 28 時間までの反応率曲線を示す。全ての系において, 硬化時間の増加に伴い反応率が増加しているが, 未添加系については反応率曲線が非常に緩やかに立ち上がっており, 最終硬化物においても反応率は 40% に満たないことが分かる。このことは本系の反応性が非常に低く, 室温におい

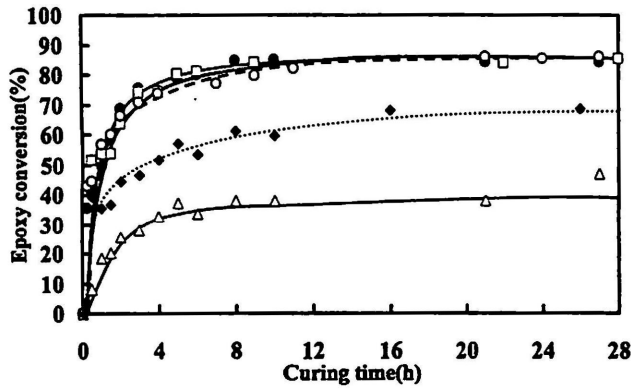


Fig. 1 Chemicals conversion of DGEBA/TETA/alkylphenol system.
 △ : None, ◇ : EP(C₂), ● : NP (C₉), ○ : EP(C₂) : DDP(C₁₂) = 3 : 7, □ : DDP(C₁₂)

てはエポキシ基とアミンとの反応があまり起こっていないことを示している。これは、本硬化系の硬化温度が室温であるために硬化反応が進行するのに伴って系がガラス化することで、分子の拡散が律速段階に達したこと⁵⁾が原因であるものと考えられる。これに対して、アルキルフェノールを添加した系は、未添加系に比べると曲線の立ち上がりが急激になり、最終反応率もかなり増加していることが分かる。これはアルキルフェノールを添加することによって、アミンがエポキシ基を求核攻撃する際の push-pull 効果¹⁾ (下図参照) が影響しているものと考えられる。

また、アルキルフェノールの中でもアルキル基の炭素数が小さいエチルフェノールの最終反応率は未添加系に比べれば高いものの、他の添加系と比較すると低くなっていることが分かる。これはアルキル鎖長が短いために可塑化効果が小さく、反応が十分に進行しなかったためであると考えられる。これに対して、エチルフェノール以外の添加系、すなわちノニルフェノール、混合物、ドデシルフェノール添加系は初期反応速度・最終反応

率がほぼ同様に高くなっており室温硬化においても非常に優れた反応性を示すことが分かる。これはアルキル鎖による可塑化作用による系中の粘度の減少、及び硬化に伴う系のガラス化を遅らせることでエポキシ基とアミノ基の反応をより多く進行させることができたことに起因するものと考えられる。ドデシルフェノールは他の二系に比較して若干アルキル鎖長は長いものの、反応率曲線において大きな差を示さないことがわかる。

3.2 熱的性質

室温一週間で硬化させた系の貯蔵弾性率及び tan δ ピークの温度依存性を図 2 に示す。その結果、アルキルフェノールの添加・未添加にかかわらず、全ての系において低温側、高温側に二つの tan δ ピークが観察される。二つのピークの内、低温側

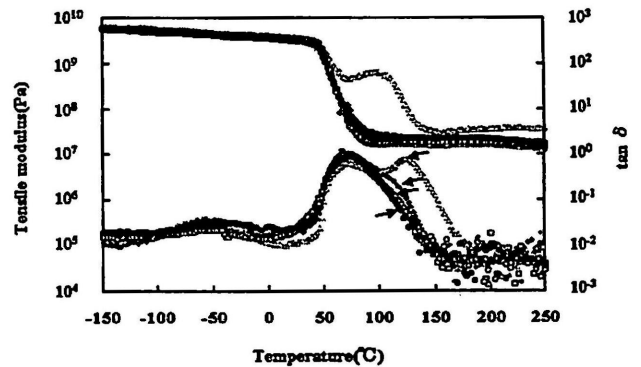
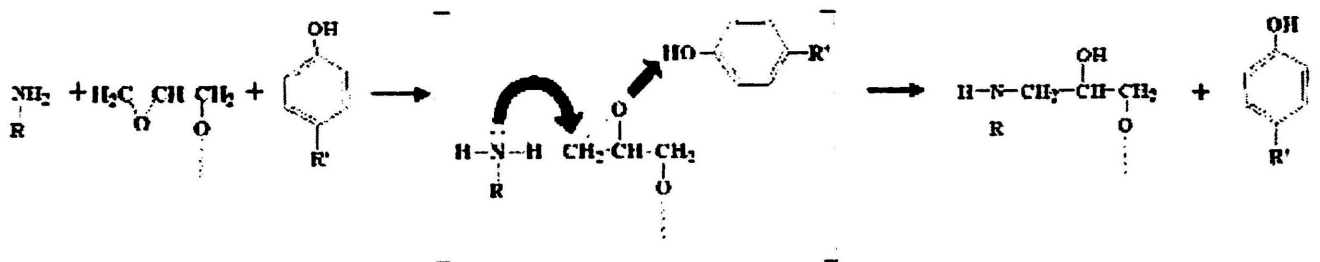


Fig. 2 Dynamic mechanical properties of DGEBA/TETA/alkylphenol system.
 △ : None, ◇ : EP(C₂), ● : NP (C₉), ○ : EP(C₂) : DDP(C₁₂) = 3 : 7, □ : DDP(C₁₂)

のピークの温度域は全ての系ではほぼ等しく 70°C 付近に明瞭に観察されるのに対して、高温側は各系ごとにピークの温度域及びピーク面積が大幅に異なっていることが分かる。このように二つの tan δ ピークが現れるのは室温硬化系の粘弾性の温度



依存性測定においてはよく見られる現象であり⁵⁾、硬化物中の反応基があまり消費されず、未硬化状態にあることに起因することが知られている。すなわち、低温側に現れるピークは室温硬化によって得られた硬化系の T_g に、高温側のピークは粘弾性測定の際の加熱によって後硬化された系の T_g に起因するものであると考えられる。また、低温側の $\tan \delta$ ピークが全ての系で同じ傾向を示すことから、系の T_g が同じであることがわかる。先の反応率測定の結果から明らかであるように、室温における各系のエポキシ基の最終反応率は異なることから、橋架け密度も同様に異なるものと考えられる。しかしながら、硬化の進行に伴って硬化物がガラス化すると分子の拡散が律速になり反応が停止するため、すべての系で室温硬化時の T_g は等しくなっているものと考えられる。

高温側のピークについては、アルキルフェノール未添加系で 125°C 付近に特に明瞭に観察される。この系では室温硬化において未反応の官能基がかなり残存しており、後硬化によってこれらの官能基が架橋反応することで、より密なネットワークを形成したために系の T_g が高くなったものと考えられる。これに対して、添加系では可塑化効果の大きな系ほど室温硬化時の残存官能基が少なく、測定時の後硬化によるネットワーク形成があまり起こらないため、高温側に見られるピークの低温側へのシフトとピーク面積の減少が生じたものと考えられる。

以上に述べたように、室温硬化した全ての系はほぼ等しいガラス転移温度を持ち、耐熱性に関しては各系に大きな差は見られず、ノニルフェノール系と混合物系は同等の耐熱性を持った硬化系であるものと考えられる。

3.3 力学的性質

硬化物の力学的性質を検討するため、引っ張り試験を行った。測定によって得られた各系の応力-歪み曲線を図3に示す。アルキルフェノール添加系ではいずれの系においても降伏挙動が観察されるのに対して、未添加系ではその応力-歪み曲線は線形的な挙動を示し、破壊伸びが非常に小さ

くなっていることが分かる。未添加系においては図1から明らかなようにエポキシ基の反応率は40%程度と非常に低く、十分なネットワーク構造を形成していないものと考えられ、非常に脆弱な

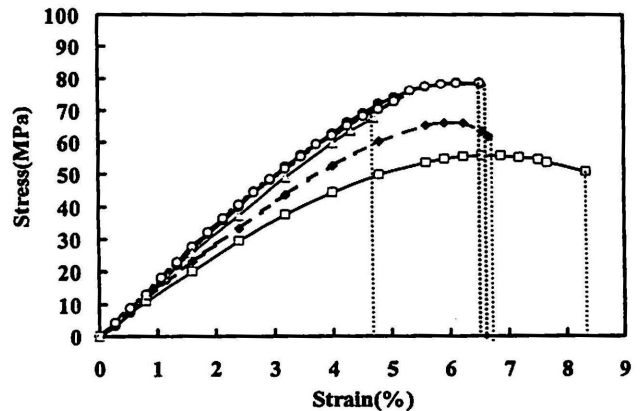


Fig. 3 Stress-Strain Curves of DGEBA/TETA/alkylphenol system.
 \triangle : None, \diamond : EP(C_2), \bullet : NP (C_9), \circ : EP(C_2) : DDP(C_{12}) = 3 : 7, \square : DDP(C_{12})

硬化物となっていることに起因するものと考えられる。これに対して、添加系ではノニルフェノール及び混合物系が同様の曲線を示し引っ張り強度・弾性率の両者が他系に比べ最も高くなっている。これらの値はエチルフェノール、ドデシルフェノールの順に低下する傾向を示す。添加したアルキルフェノールによる可塑化効果を考慮すると、エチルフェノールが最も高い強度・弾性率を示すことが予想されるが、図1の結果から分かるように本系は他の添加系に比べ反応率がかなり低いためにこのような結果を示したものと考えられる。また、これらの応力-歪み曲線から得られた破壊エネルギーを表1に示す。ここからも明らかなよ

Table 1 Fracture energy of DGEBA/TETA/alkylphenol system.

alkylphenol	fracture energy(kJ/m ²)
\triangle None	41.7 \pm 3.1
\diamond EP(C_2)	64.9 \pm 8.4
\bullet NP(C_9)	75.7 \pm 8.7
\circ EP(C_2) : DDP(C_{12}) = 3 : 7	80.4 \pm 6.9
\square DDP(C_{12})	76.6 \pm 8.1

うに未添加系は非常に低い破壊エネルギーを示しているのに対し、ノニルフェノール及び混合物添加系はほぼ同等の高い破壊エネルギー値を示すことが分かる。これも、ノニルフェノール及び混合物添加系ではその可塑化効果によって反応が進行し、より完全なネットワークが形成されたことによるものと考えられる。これらの結果より、混合物系はノニルフェノールと同等の弾性率・破壊伸び・引っ張り強度を示し、優れた力学的性質を示すことが分かる。

3.4 希釈剤（ベンジルアルコール）添加による物性への影響

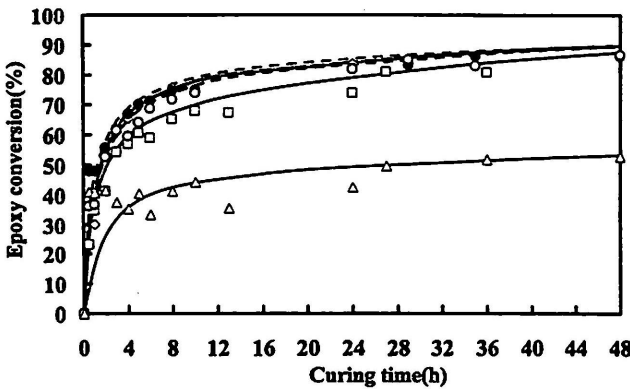


Fig. 4 Chemical conversion of DGEBA/TETA/alkylphenol added benzylalcohol (10wt%) system.
 Δ : None, \diamond : EP(C₂), \bullet : NP (C₉), \circ : EP(C₂) : DDP(C₁₂) = 3 : 7, \square : DDP(C₁₂)

ここまではエポキシ樹脂、硬化剤、アルキルフェノール促進剤のみを添加した系について検討を行ってきた。しかし、実際の用途では希釈剤を用いることが多いため、これまでの系にさらに希釈剤としてベンジルアルコールを10wt%添加した硬化系についても引き続き検討した。まず、エポキシ基の反応率測定を行った結果を図4に示す。ここでは室温における硬化時間が48時間程度で反応率が一定値に漸近する傾向が見られたため48時間までの反応率曲線を示す。その結果、図1に示した希釈剤を添加していない系と同様に、全ての系において硬化初期には反応率の急激な増加が観察されるが、その最終反応率においてはその値

が希釈剤を添加していない系に比べると若干高くなっていることが分かる。すなわち、アルキルフェノール未添加系においても最終反応率は50%程度まで増加しており、このことは希釈剤の添加によって反応がより進行したことを示している。希釈剤の添加によって与えられる影響としては硬化系の粘度低下・可塑化効果などが挙げられ、ガラス化による拡散律速に達するまでの反応率を増加させているものと考えられる。

また、得られた硬化物の引っ張り試験測定結果を図5に示す。促進剤未添加系は比較的高い強度・弾性率を示し、添加系では添加するアルキルフェノール促進剤のアルキル基が大きくなるのに伴って強度・弾性率は低下し、破壊伸びが増加する傾向を示した。図3に示した希釈剤を添加して

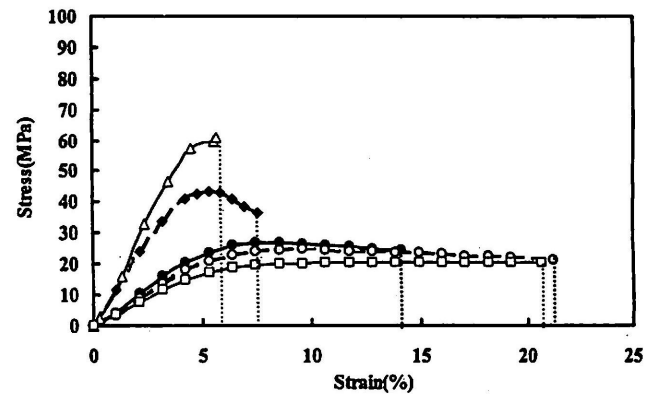


Fig. 5 Stress-Strain Curves of DGEBA/TETA/alkylphenol added benzylalcohol (10wt%) system.
 Δ : None, \diamond : EP(C₂), \bullet : NP (C₉), \circ : EP(C₂) : DDP(C₁₂) = 3 : 7, \square : DDP(C₁₂)

いない系における結果と比べてこれらの傾向が大きく異なるのは、希釈剤の添加によって特にエチルフェノール系の反応率が増加したことが原因であるものと考えられる。このことによって全ての系である程度ネットワークを形成できるようになったため、添加したアルキルフェノールにおけるアルキル鎖の可塑化効果が規則的に弾性率・伸び等に反映されたものと考えられる。一方で、ノニルフェノール系と混合物系に注目すると引っ張り強度・弾性率には大きな差は見られないものの、伸びが大幅に異なっており混合物系の伸びがノニ

ルフェノール系の約 1.5 倍もの大きな値を示していることが分かる。このことは混合物系が優れた柔軟性を有した硬化系であることを示すものと考えられる。また、表 2 に示す破壊エネルギーにおいても、ノニルフェノール系が約 72 kJ/m²、混合物系が約 110 kJ/m² となっており、この混合物系が非常に強靱な硬化物となっていることが分かる。

Table 2 Fracture energy of DGEBA/TETA/alkylphenol added benzylalcohol (10wt%) system.

alkylphenol	fracture energy(kJ/m ²)
△ None	53.3 ± 1.8
◆ EP(C ₂)	56.4 ± 1.8
● NP(C ₉)	71.5 ± 1.0
○ EP(C ₂):DDP(C ₁₂)=3:7	109.1 ± 10.4
□ DDP(C ₁₂)	82.3 ± 11.1

4. 結論

ノニルフェノールに代替する促進剤を選定するため、アルキル基の炭素数が異なる二種のアルキルフェノール（エチルフェノール及びドデシルフェノール）がノニルフェノールの炭素数 9 と等価になるように 3 : 7 の比で混合された。混合物系の促進効果および物性について検討した結果、添加するアルキルフェノールの量を一定モル数とした系で、ノニルフェノール系と同等の反応促進効果・可塑化効果が得られることが明らかとなった。また、希釈剤を加えたときにはノニルフェノール系に比べて混合物系で伸びの増加が観察され、ノニルフェノール系に比べ優れた強靱性を示す硬化物となっていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 室井宗一, 石村秀一, 入門エポキシ樹脂, 高分子刊行会, 1988
- 2) C. Deborah 著, 井口泰泉訳, メス化する自然, 集英社, 1998
- 3) C. Theo et al. 著, 長尾力訳, 奪われし未来, 翔泳社, 2001
- 4) 環境庁, 外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について, 1998
- 5) H. Okuhira, T. Kii, M. Ochi, H. Takayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89, 91-95

[Original]

Curing Acceleration of The Epoxy Resin Systems Using Environmental Correspondence Alkyl Phenol Catalysts

Miyuki HARADA, Kazuhiko IRIE and Mitsukazu OCHI

Faculty of Engineering, Kansai University
(3-3-35, Yamate-cho, Suita, Osaka, 564-8680 Japan)

Synops is

Two types of alkyl phenols having different alkyl chain lengths (ethyl phenol and dodecyl phenol) were mixed, for the purpose of obtaining a new acceleration reagent to replace nonyl phenol acknowledged as an endocrine disruptor. The mixing ratio was determined so that the carbon number of the alkyl chain in the mixed alkyl phenols was equal to that in nonyl phenol. The acceleration effect and property of the mixed alkyl phenol system were investigated comparing with that of the nonyl phenol system. As a result, it was clarified that the mixed alkyl phenol system showed almost the same accelerating and plasticizing effects as the nonyl phenol system. Moreover, when a diluted reagent was added to the mixed alkyl phenol system, an ultimate strain of the resin in the tensile test was shown to be larger than that of the nonyl phenol system.

(Received October 1, 2003)