

# 最新接着講座 (第12講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 88 [1], 17-22 (2015)

## アミン系エポキシ硬化剤について

阿部俊彦\*†

\*(株)T&K TOKA技術本部研究第4グループ 埼玉県入間郡三芳町竹間沢283-1 (〒354-8577)

† Corresponding Author, E-mail: to-abe@tk-toka.co.jp

(2014年8月10日受付, 2014年8月18日受理)

### 要 旨

古くから知られているアミン系エポキシ硬化剤であるポリアミノアミドと変性ポリアミンについて、構成原料、変性方法、性能等を概説する。また、最近の新しいアミン系硬化剤についても紹介する。

キーワード：エポキシ樹脂, 硬化剤, ポリアミノアミド, 変性ポリアミン

### 1. はじめに

エポキシ樹脂は塗料, 接着剤, 注型等に古くから使われている樹脂である。単独で使用されるのは稀で, 通常, エポキシ樹脂を三次元架橋反応させる硬化剤と併用される。硬化剤は単にエポキシ樹脂を架橋硬化させるだけではなく, その硬化物の性能(性質)に大きな影響を与える重要な成分である。

エポキシ樹脂は, 有機酸, 酸無水物, フェノール化合物等多くの化合物と反応し硬化物を形成する。基本的にエポキシ樹脂は熱硬化性樹脂であるが, 加熱せずとも常温でエポキシ樹脂と反応し, 実用に耐える性能を発現する硬化剤としてアミン化合物がある。

本稿ではアミン系硬化剤(ポリアミノアミド, 変性ポリアミン)について概説する。

### 2. ポリアミノアミド

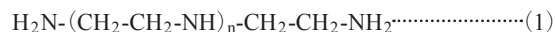
分子中にアミド結合と多くのアミノ基および/またはイミノ基を有する化合物をポリアミノアミドと称しポリアミノアミドを含有する硬化剤をISO-4597-1 (JIS K-6929-1)では未変性ポリアミノアミド, 変性ポリアミノアミドという名称で分類している。硬化剤中のポリアミノアミドの含有量についての規定はない。

ポリアミノアミドの歴史は古く, 1940年にBradleyによる重合脂肪酸系ポリアミノアミドについての<sup>1)</sup>, 1955年には, RenfrewとWittcoffによるポリアミノアミドとエポキシ樹脂との反応についての<sup>2)</sup>特許出願が見られる。ポリアミノアミドは,

その合成原料でありまたエポキシ樹脂の硬化剤としても使用されている低分子量アミン化合物と比較して蒸気圧は低く, 刺激性のより低い硬化剤である。

一般的に, エポキシ樹脂硬化剤に用いられるポリアミノアミドはポリカルボン酸とポリアミンとの脱水縮合反応により合成される。ポリカルボン酸とポリアミンの反応比率はエポキシ基との反応のため, アミノ基過剰となるように設計される。原料および組成割合により, 粘度, アミン価, 反応性の異なるものが得られる。原料となるポリカルボン酸については従来から主原料として用いられているものに, 重合脂肪酸(ダイマー酸)と呼ばれるものがある。重合脂肪酸(ダイマー酸)は, 天然植物油のトール油, 綿実油, 菜種油, 大豆油等から得られる脂肪酸を原料としている。汎用の重合脂肪酸(ダイマー酸)は, 二量体を主成分とするが, ほかに未反応の脂肪酸および三量体以上のポリカルボン酸類を含む。その構造は複雑で, 直鎖状のもの, 環状のもの等多くの異性体を含んでいる。

一方, ポリアミンは一般的にポリエチレンポリアミンが用いられる。一般式は, 式(1)となる。



原料として用いられるものは,  $n=1$ から $n=3$ までのものがほとんどである。 $n=1$ ジエチレントリアミン(DETA)分子量: 103,  $n=2$ トリエチレンテトラミン(TETA)分子量: 146,  $n=3$ テトラエチレンペンタミン(TEPA)分子量: 189。 $n=2$ 以上のものは, 単一組成の直鎖状アミンではなく種々の異性体を含み, 環構造のものもある。ポリアミノアミドの製造は, 180℃以上の高温でポリカルボン酸とポリアミンとの脱水縮合反応で行われる。得られる構造は単純化すると図-1となり, 分子内の骨格から, 種々の性能をエポキシ硬化物に与えると推定される。原料としてポリエチレンポリアミンが用いられた場合, アミド基の生成からさらに脱水縮合反応を進めると図-2のように分子内にイミダゾリン環が生成される。イミダゾリン環の生成はポリアミノアミドの性能に大きく影響する。傾向としてエポキシ樹脂との相容性が良好となり反応性が低くなる。ポリア



[氏名] あべ としひこ  
[現職] (株)T&K TOKA技術本部研究第4グループ所属  
[趣味] ガーデニング(バラ栽培, 鑑賞)  
[経歴] 1977年岩手大学応用化学科修士課程修了。同年, 4月(株)T&K TOKA入社。入社以来, おもにアミン系エポキシ樹脂硬化剤の研究・開発に従事。