

## [86] 粘度測定によるエポキシ樹脂とアミンとの ゲル化反応に関する研究

(1961年12月14日受理)

加倉井敏夫\*・野口達弥\*

**要 旨** *n*-ブチルアミンおよびエチレンジアミンを用いて、エポン 828 との溶液反応の粘度変化の比較検討を行ない、エポキシ樹脂の硬化反応の経過の追求の手段とした。粘度変化率 ( $\eta_r$ ) = (反応時間 *t* における溶液粘度) / (反応開始時の溶液粘度) は *n*-ブチルアミンでは  $\eta_r = 1 + \alpha t - At^2$ 、エチレンジアミンでは  $\eta_r = 1 / (1 - \beta t + Bt^2)$  となった。 $\alpha$  および  $\beta$  は反応温度、反応溶媒中のエチルアルコール成分、反応試薬初濃度とともに増加し反応速度定数に対応するものであり、見かけの活性化熱は 11.6~11.8 kcal/mol, 13.2 kcal/mol となった。また、 $\eta_r$ ,  $\beta$  などについて反応経過との関連を比較検討した。

### 1. 緒 言

一般に樹脂化反応の反応速度論的研究を行なう場合、生成樹脂を一定時間ごとに単離して、その量および生成物の分子量などを求める方法は、反応の全般にわたっては行ないがたい。特に、エポキシ樹脂とアミンとの反応では、反応初期の不溶性樹脂の生成以前の反応過程においては反応生成物の単離は困難である。フェノール系樹脂の場合などでは、乳化に要する時間を比べたり、反応系の比重、粘度、屈折率などの物理的性質の変化して行く過程を追跡する方法<sup>1)</sup> がとられている。

エポキシ樹脂とアミンとの反応において、2官能性のエポキシ樹脂に対して2官能性以上のアミンを用いる場合、当然、反応の進行とともに分子は大きくなる。反応溶液の粘度は、反応時間とともに増加し、場合によってはゲル化する。ゲル化点は、反応物中に三次元網目構造ができて始める点であるから、この点において、反応物の粘度は急激に上昇し、粘度変化の限界点になる。したがって、限界点に達するまでの粘度変化は反応の進行状態を示すものと考えられる。

そこで、*n*-ブチルアミンおよびエチレンジアミンを用いて、エポン 828 との溶液反応の粘度変化の比較検討を行ない、粘度変化の面から、エポキシ樹脂の硬化反応の経過を追求した。

### 2. 実 験

#### 2.1 エポン 828 と *n*-ブチルアミンとの反応

エチルアルコール、ベンゼン-エチルアルコール (1:2, 1:1, 容積比) 中のエポン 828 と *n*-ブチルアミンとの反応に伴う溶液の粘度変化率  $\eta_r$  (反応時間 *t* における溶液粘度/反応開始時の粘度) と反応時間 *t* との関係を求め、つぎに記する影響について検討した。

#### 2.1.1 当量反応の場合の溶媒、反応温度 (Fig. 1)

$\eta_r \sim t$  は直線関係になる。 $\eta_r$  の増加は同一溶媒では反応温度が高いほど、同一反応温度ではエチルアルコール量の多いほど顕著である。この傾向はエポキシ基-アミン付加反応に及ぼす溶媒の影響<sup>2)</sup> と似ている。

#### 2.1.2 反応試薬初濃度 (アミン濃度, エポキシ基濃度)

Fig. 2, 3 に示すように  $\eta_r \sim t$  は一般には直線にならない。同一エポキシ基濃度の場合アミン量が多いほど

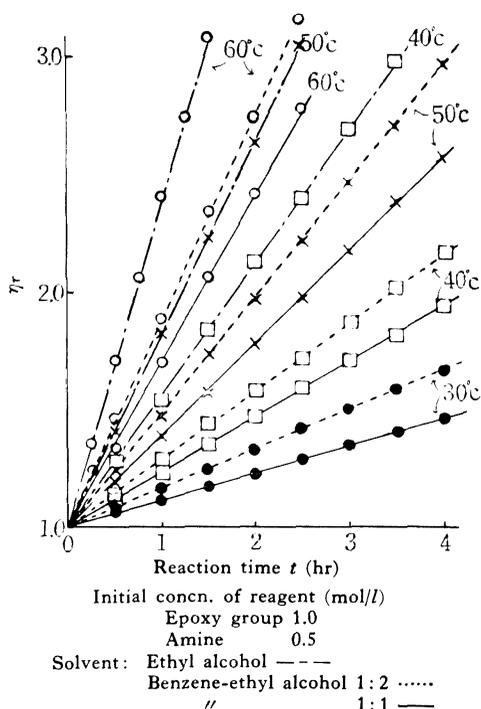


Fig. 1.  $\eta_r \sim t$  (Reaction of Epon 828 with *n*-butylamine).

\* 東京工業大学(東京都目黒区大岡山)

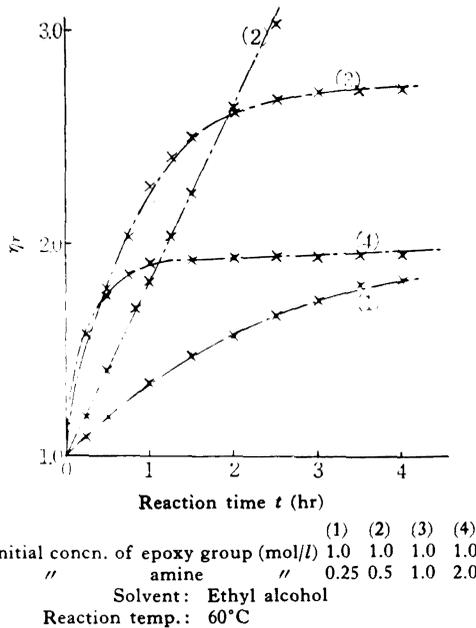


Fig. 2.  $\eta_r \sim t$  (Effect of initial concn. of amine).

$\eta_r$  は初め急速に増加するがしだいに緩慢になり、ついに一定になる。

直線関係の場合は  $\eta_r = 1 + \alpha t$  より  $\alpha$  を、直線関係が成立しない場合は  $\{(\eta_r - 1)/t\}_{t \rightarrow 0}$  より  $\alpha$  を求める (Table 1, 2)。 $\alpha$  は粘度変化初速度に関係する定数と考えられ、反応温度、溶媒中のエチルアルコール量に関係がある。また、 $\alpha$  とアミン初濃度 ( $C_A$ )、エポキシ基初濃度 ( $C_E$ ) との間には  $\alpha = K C_E \cdot C_A$  (Fig. 4) が成立する。同一濃度における  $\log \alpha$  と  $1/T$  とは直線関係にあり、反応温度による  $\alpha$  の変化にアレニウス式を適用すると反応の活性化熱に相当する 11.6~11.8 kcal/mol を得る (Table 1)。

Table 1.  $\alpha$  and apparent activation energy (in the reaction of Epon 828 with *n*-butylamine).

Reaction temp. (°C)	$\alpha \times 10^2$ (min <sup>-1</sup> )				<i>E</i> (kcal/mol)
	60	50	40	30	
Ethylalcohol sol.	2.33	1.37	1.09	—	11.8
Benzene-ethylalcohol 1:2 sol.	1.45	0.82	0.48	0.28	11.6
Benzene-ethylalcohol 1:1 sol.	1.28	0.65	0.39	0.20	11.6

Table 2.  $\{(\eta_r - 1)/t\}_{t \rightarrow 0}$  at the various concn. of reagent ethylalcohol sol., reaction temp. 50°C.

Initial concn. of epoxy group (mol/l)	1.0	1.0	1.0	1.0	2/3	1/3
Initial concn. of amino group (mol/l)	1/4	1/2	1.0	2.0	1/3	1/6
$\{(\eta_r - 1)/t\}_{t \rightarrow 0}$ (= $\alpha$ )	0.0068	0.0137	0.028	Ca. 0.05	0.0060	0.0016

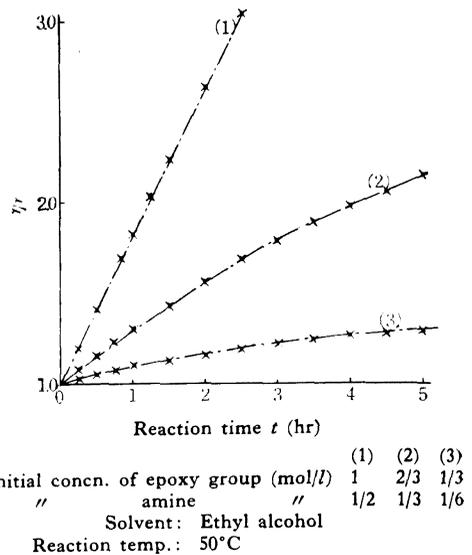


Fig. 3.  $\eta_r \sim t$  (Effect of initial concn. of amine and epoxy group).

## 2.2 エポン 828 とエチレンジアミンとの反応

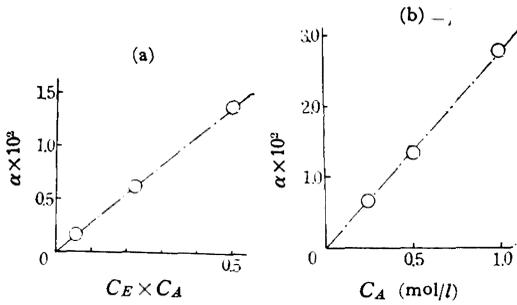
ベンゼン-エチルアルコール (1:2, 1:1) 中のエポン 828 とエチレンジアミンとの反応に伴う溶液の粘度変化率  $\eta_r$  と反応時間  $t$  との関係を探り、次に記す影響について検討した。

### 2.2.1 当量反応の場合の溶媒、反応温度 (Fig. 5, 6)

$(1 - 1/\eta_r) \sim t$  は直線関係になる。 $\eta_r$  の増加は同一溶媒では反応温度が高いほど顕著である。同一反応温度ではエチルアルコールの多い場合に  $\eta_r$  の増加は大きい<sup>2)</sup>。

### 2.2.2 反応試薬初濃度 (アミン濃度, エポキシ基濃度)

Fig. 7, 8 に示すように当量反応の場合はいずれも  $(1 - 1/\eta_r) \sim t$  は直線になるが、当量以外では直線にならない。同一エポキシ基濃度ではアミン量が多いと  $\eta_r$  の



Solvent: Ethyl alcohol  
Reaction temp.: 50°C  
(a) in the case of equivalent reaction  $C_E/C_A=2.0$   
(b) in the case of  $C_E=1.0$  (mol/l)

Fig. 4.  $\alpha \sim$  initial concn. of amine ( $C_A$ ) and epoxy group ( $C_E$ ) (Reaction of Epon 828 with *n*-butyl amine).

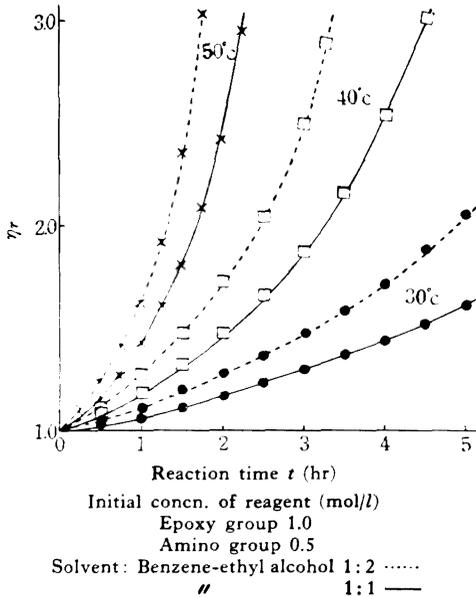


Fig. 5.  $\eta_r \sim t$  (Reaction of Epon 828 with ethylenediamine).

増加は急速になる。しかし、Fig. 9 に示すようにアミンが大過剰の場合は  $\eta_r$  の増加は 2 官能性の *n*-ブチルアミンに似てくる。

*n*-ブチルアミンの場合と同様に  $1-1/\eta_r = \beta t$ ,  $\{(1-1/\eta_r)/t\}_{t \rightarrow 0}$  より  $\beta$  を求める (Table 3, 4)。 $\beta$  は  $\alpha$  と同様に反応温度、溶媒組成、アミン初濃度、エポキシ基初濃度の関数と考えられる。Fig. 10 から  $\beta = KC_E \cdot C_A$  が成立し、 $\log \beta \sim 1/T$  の直線関係から反応の活性化熱として 13.2 kcal/mol を得る。 $\beta$  の意味についてはさらに 3. 考察で検討する。

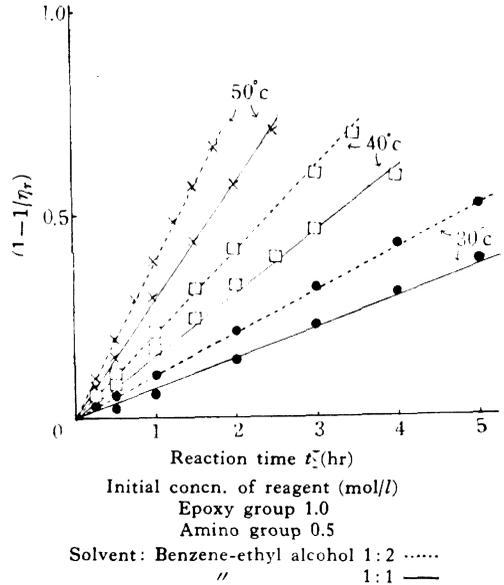


Fig. 6.  $(1-1/\eta_r) \sim t$  (Reaction of Epon 828 with ethylenediamine).

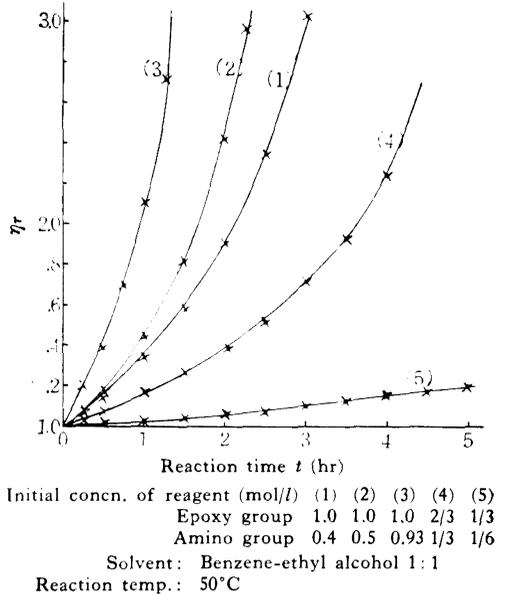
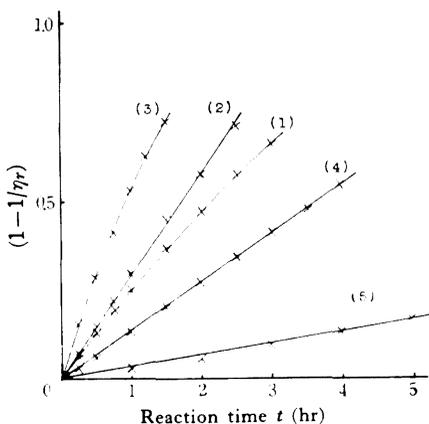


Fig. 7.  $\eta_r \sim t$  (Effect of initial concn. of amine and epoxy group).

### 3. 考察

#### 3.1 $\beta$ について

当量反応の場合、ゲル化点では  $\eta_r \rightarrow \infty$  であるから、



Initial concn. of reagent (mol/l) (1) (2) (3) (4) (5)  
 Epoxy group 1.0 1.0 1.0 2/3 1/3  
 Amino group 0.4 0.5 0.93 1/3 1/6  
 Solvent: Benzene-ethyl alcohol 1:1  
 Reaction temp.: 50°C

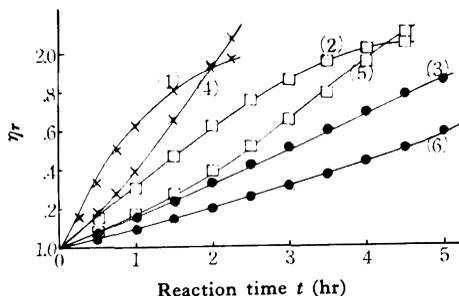
Fig. 8.  $(1-1/\eta_r) \sim t$  (Effect of initial concn. of amine and epoxy group).

$t=1/\beta$  となる。この場合の  $t$  はゲル化時間に相当する。既報<sup>9)</sup> によると、当量反応の場合はゲル化点では次の関係がある。

$$\frac{1}{(1-p)} = \frac{a}{2} k_1 t + 1, \quad 2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{p^2}$$

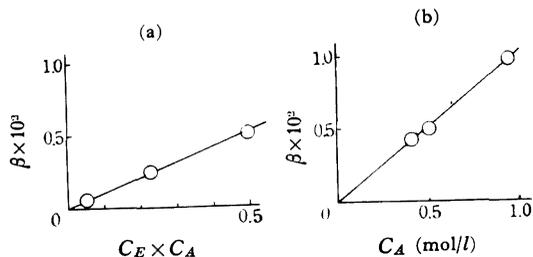
ただし、 $p$ : エポキシ基反応率、 $a$ : エポキシ基初濃度、 $k_1$ : 第1アミンとエポキシ基との反応速度定数である。したがって、 $\beta = 0.366 a k_1$  となり、 $\beta$  は明らかに  $a k_1$  すなわち、アミン初濃度、エポキシ基初濃度、反応速度定数に比例する。

また、エチレンジアミン大過剰の場合は、 $n$  (エポキシ基/アミン) とゲル化点のエポキシ基反応率  $p$  との関



Initial concn. of reagent (mol/l) (1) (2) (3) (4) (5) (6)  
 Epoxy group 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5  
 Amino group 2.0 2.0 2.0 1.0 1.0 1.0  
 Reaction temp.: (°C) 50 40 30 50 40 30  
 Solvent: Benzene-ethyl alcohol 1:1

Fig. 9.  $\eta_r \sim t$  (Reaction of Epon 828 with excess ethylenediamine).



Solvent: Benzene-ethyl alcohol 1:1  
 Reaction temp.: 50°C

(a) in the case of equivalent reaction  $C_E/C_A=2.0$   
 (b) in the case of  $C_E=1.0$  (mol/l)

Fig. 10.  $\beta \sim$  initial concn. of amine ( $C_A$ ) and epoxy group ( $C_E$ ) (Reaction of Epon 828 with ethylenediamine).

係  $n=2/3 \cdot 1/p^2$  (ただし、 $n=2$  の場合当量反応) において、4.0 倍の反応モル当量では  $n=1/2$  となり、ゲル化しない範囲に入る。したがって、ゲル化しない  $n$ -プチ

Table 3.  $\beta$  and apparent activation energy (in the reaction of Epon 828 with ethylenediamine).

Reaction temp. (°C)	$\beta \times 10^2$ (min <sup>-1</sup> ); $1/\beta$ (min)			$E$ (kcal/mol)
	50	40	30	
Benzene-ethylalcohol 1:2 sol.	0.63; 158	0.35; 285	0.18; 555	13.2
Benzene-ethylalcohol 1:1 sol.	0.49; 204	0.26; 384	0.13; 769	13.2

Table 4.  $\{(1-1/\eta_r)/t\}_{t \rightarrow 0}$  at the various concn. of reagent, benzene-ethylalcohol 1:1 sol., reaction temp. 50°C.

Initial concn. of epoxy group (mol/l)	1.0	1.0	1.0	2/3	1/3
Initial concn. of amino group (mol/l)	0.4	0.5	0.93	1/3	1/6
$\{(1-1/\eta_r)/t\}_{t \rightarrow 0}$ ( $=\beta$ )	0.45	0.49	0.99	0.23	0.06

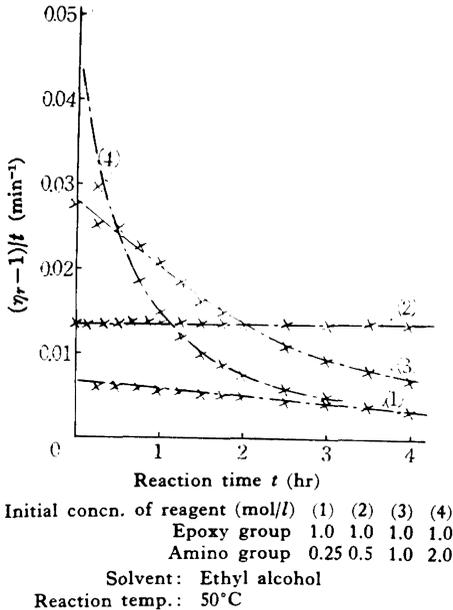


Fig. 11-a.  $(\eta_r-1)/t \sim t$  (Effect of initial concn. of amine).

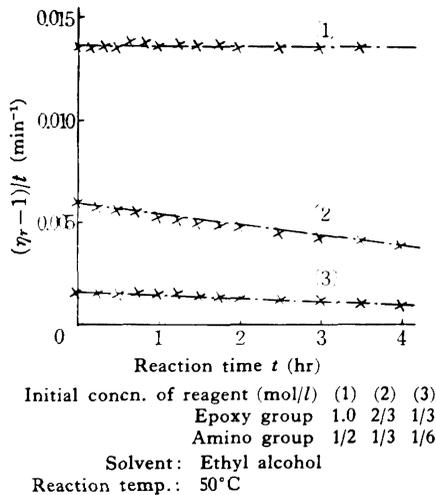


Fig. 11-b.  $(\eta_r-1)/t \sim t$  (Effect of initial concn. of amine and epoxy group).

ルアミンの場合と  $\eta_r$  の変化は類似している。

### 3.2 $\eta_r$ と反応時間 $t$ との関係

Fig. 11-a, 11-b, 12 に示すように  $(\eta_r-1)/t \sim t$ ,  $(1-1/\eta_r)/t \sim t$  は直線関係があるから,  $\eta_r=1+at-At^2$ ,  $\eta_r=1/(1-\beta t+Bt^2)$  となる。反応当量の場合,  $1-1/\eta_r=\beta t$  であるから  $B=0$  となる。

(a) ゲル化しない場合  $\eta_r=1/(1-\beta t+Bt^2)$  の分母

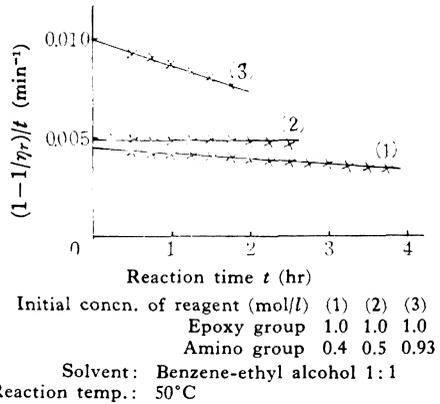


Fig. 12.  $(1-1/\eta_r)/t \sim t$  (Effect of initial concn. of amine).

がいかなる  $t$  の値に対しても有限の正の数値をとる場合であるから  $B > \beta^2/4$  となる。

(b) ゲル化する場合  $\eta_r$  の式の分母が 0 になる場合であるから  $B \leq \beta^2/4$  となり,  $t$  は正の数値であり,  $t=0$  からしだいに増加して行くのであるから, ゲル化時においては  $t=(\beta-\sqrt{\beta^2-4B})/2B$  となる。

$B$  の意味はまだ不明であるが,  $\beta, B$  により, この反応系のゲル化時間を間接的に求めることができる。

### 3.3 $\eta_r$ とエポキシ基反応率 $p$ との関係

反応当量の場合は  $1-1/\eta_r=\beta t$ ,  $1/(1-p)=a/2 \cdot k_1 t + 1^{(3)}$  より  $\eta_r=1/\{1-2\beta/ak_1 \cdot p/(1-p)\}$  を得る。

反応当量以外の場合は  $\eta_r=1/(1-\beta t+Bt^2)$ ,  $\log\{(1-np/2)/(1-p)\}=0.4343(1-n/2)a/n \cdot k_1 t$  となり,  $\eta_r$  により反応の程度を知ることができる。

### 3.4 $\eta_r$ の考察

#### 3.4.1

エポキシ 828 と  $n$ -ブチルアミンとの反応において, 最初の分子が付加した割合を付加反応度  $m$  とする。 $m=(\text{反応前の分子の総数})/(\text{反応後の分子の総数})$  であるから

$$m = \frac{1}{\left(1 - \frac{2n}{n+2} \cdot p\right)} \quad (4)$$

となる。これを微分すると,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2n}{n+2} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{2n}{n+2} \cdot p\right)^2} \cdot \frac{dp}{dt}$$

既報<sup>3)</sup> において,  $dp/dt=a/n \cdot k_1(1-p)(1-n/2 \cdot p)$  であるから,

$$\therefore \frac{dm}{dt} = \frac{2}{n+2} ak_1 \frac{(1-p)\left(1 - \frac{n}{2} p\right)}{\left(1 - \frac{2n}{n+2} \cdot p\right)^2}$$

$n=2$  (反応当量) の場合

$$\frac{dm}{dt} = \frac{a}{2}k_1 \quad \therefore m = \frac{1}{2}ak_1t + 1$$

$n \neq 2$  の場合

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2}{n+2}ak_1 \left\{ 1 - \frac{(n-2)^2}{2(n+2)}p - \frac{3n(n-2)^2}{2(n+2)^2}p^2 \dots \right\}$$

付加反応度  $m$  の増加(分子の生長)に粘度の増加が比例すると考えると  $n=2$  の場合は、反応系の粘度の増加は反応時間と直線関係がある。Fig. 1 の結果もこのことを立証している。 $n \neq 2$  の場合は、付加反応度の増加速度は { } 中の第 2, 第 3 項の係数はいずれも正であるから、反応時間とともに  $p$  が大きくなるとしだいに遅くなる。初速度は  $n > 2$  の場合は  $n=2$  の場合よりも遅くなり、 $n < 2$  の場合は速くなる。Fig. 2 の粘度の変化にもこの傾向が認められる。

### 3.4.2

エポン 828 と エチレンジアミンとの反応の場合にも同様に、

$$m = \frac{1}{\left(1 - \frac{2n}{n+1} \cdot p\right)}$$

より

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= \frac{2}{n+1}ak_1 \frac{(1-p)\left(1 - \frac{n}{2} \cdot p\right)}{\left(1 - \frac{2n}{n+1} \cdot p\right)^2} \\ &= \frac{2}{n+1}ak_1 \left\{ 1 + \frac{-n^2+5n-2}{2(n+1)}p \right\} \end{aligned}$$

$$+ \frac{n(-3n^2+14n-7)}{2(n+1)^2}p^2 + \dots \}$$

$n=2$  (反応当量) の場合は

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2}{3}ak_1 \left( 1 + \frac{2}{3}p + p^2 + \frac{40}{27}p^3 + \dots \right)$$

となる。

$n$ -ブチルアミンの場合と異なり、 $p$  の増加、すなわち反応の進行につれて粘度変化は急激に増加することになる。

$n \neq 2$  の場合は、{ } 内の第 2 項は  $0.4385 \dots < n < 4.561 \dots$ 、第 3 項は  $0.569 \dots < n < 4.097 \dots$  の場合に正になり、 $p$  または反応時間とともに粘度変化の増加率は著しくなる。 $n$  がこの範囲外では、粘度変化の増加速度は初速度より遅くなっていく。したがって、このような反応条件では、 $n$ -ブチルアミンの場合に類似した傾向になり、ゲル化しない(Fig. 9)。

### 文 献

- 1) J. Novák, V. Cech: *Ind. Eng. Chem.*, 20, 796 (1928); 24, 1275 (1932); E. L. Holms, M. J. L. Megson: *J. Soc. Chem. Ind.*, 52 T, 415 (1933); 鶴田四郎: 工化, 44, 112, 299 (1941); 八浜義和, 井本 稔, 川田恒爾: 工化, 47, 657 (1944)
- 2) L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkky: *Ind. Eng. Chem.*, 48, 94 (1956); 加倉井敏夫, 野口達弥: 有機合成, 18, 485 (1960)
- 3) 加倉井敏夫, 野口達弥: 工化, 64, 398 (1961)
- 4) G. V. Schulz: *Z. Physik. Chem.*, A 182, 127 (1936)

## Studies on the Gelation of Epoxy Resin with Amines by Viscosity Determination

By Toshio Kakurai\* and Tatsuya Noguchi\*

At the reaction of Epon 828 with  $n$ -butylamine and ethylenediamine in mixed benzene-ethylalcohol solution the increase of viscosity with reaction time was well represented by equation  $\eta_r = 1 + \alpha t - At^2$  ( $n$ -butylamine) and  $\eta_r = 1/(1 - \beta t + Bt^2)$  (ethylenediamine), where  $\eta_r$  is (solution viscosity at time  $t$ )/(solution viscosity at time 0):  $\alpha$ ,  $A$ ,  $\beta$  and  $B$  are constants.  $\alpha$  and  $\beta$  was proportioned to the product of the initial concentration of reagents (amine and epoxide), and increased with the temperature and the content of ethylalcohol in solvent. The apparent activation energy of reaction calculated from the temperature dependence of  $\alpha$  and  $\beta$  were 11.6~11.8 kcal/mol and 13.2 kcal/mol, respectively.

From the relationship between  $\beta$  and the extent of reaction it was found that course of the reaction could be pursued by viscosity measurement.

\* Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro, Tokyo)