

スルホニウム塩における重合防止剤 DSP-Tf の添加によるカチオン硬化性への影響

三新化学工業株式会社¹・滋賀医科大学²

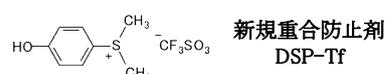
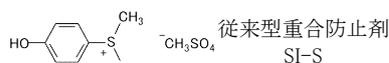
○岡本智美¹・ 中所亮輔¹・ 寺田直樹¹・ 立畠達夫¹・ 高下勝滋¹・ 遠藤剛²

【緒言】

スルホニウム塩によるエポキシドのカチオン重合は、高い硬化性を持ち、その硬化物の物性が優れていることから、電子材料分野での接着や封止・コーティングなどで利用が進んでいる。その中で、低温硬化への要求に応える一方で、保存安定性がユーザーの要求を満たさないことが多く、大きな課題となっている。

これまで重合防止剤として4-ヒドロキシフェニル(ジメチル)スルホニウム＝メチルスルフェート(SI-S)を添加することで、エポキシ樹脂との一液化中において安定性が確保できることを報告してきた^{1)~3)}。しかし、溶剤や樹脂への溶解性が乏しく、その使用が限定されていた。

我々は、溶解性を克服した4-ヒドロキシフェニル(ジメチル)スルホニウム＝トリフルオロメタン sulfonate (DSP-Tf) を新たに開発し、スルホニウム塩(サンエイド SI-B3A)によるエポキシドのカチオン硬化系において、従来のSI-S添加との比較で保存安定性及び反応性を改善できることを報告した⁴⁾。今回の発表では、反応性が異なる脂環式及びビスフェノールA型エポキシ樹脂に、置換基の異なるスルホニウム塩を用いて重合防止剤の添加における適応性を確認するため、硬化物の物性評価を行った。



【方法・結果】

脂環式エポキシ樹脂(Celloxide2021P)、及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂(jER828)に対し、スルホニウム塩(サンエイド SI-B3A)、各重合防止剤 DSP-Tf 及び、SI-S(スルホニウム塩に対し 3wt%)を配合した樹脂組成物を作製し、加熱することで得られた硬化物を用いて物性評価を行った。その結果を Table1 に示す。脂環式エポキシ樹脂において、DSP-Tf を使用した硬化系では、DSC 発熱開始温度の低温化のみだけでなく、エポキシ転化率及び Tg が向上することを確認した。また、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂における硬化系では、DSC 発熱開始温度の低温化は見られるものの、硬化物性はほぼ同等の結果となった。当日は、これらの評価だけでなく、超微小硬度計を用いた硬化物性についても報告する。

Table 1. 物性評価結果

添加量		(phr) (3% vs 開始剤)	サンエイド SI-B3A			
			脂環式エポキシ樹脂		ビスフェノールA型エポキシ樹脂	
重合防止剤			0.1			
DSC発熱	開始温度	(°C)	80.2	72.2	99.2	97.2
	1st ピーク トップ温度	(°C)	89.9	81.0	117.5	111.9
エポキシ転化率	80°C, 2h	(%)	67	77	-	-
	120°C, 2h	(%)	-	-	61	64
Tg (TMA)	120°C, 2h	(°C)	190	201	168	170
	150°C, 2h	(°C)				

配合: Celloxide2021P / SI-B3A / 重合防止剤 / PC = 100 / 0.1 / 0.003 / 0.1

PC: Propylene Carbonate

【参考文献】

- 1) 板本吉弘, 河岡良明, 高下勝滋, 遠藤剛 ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, 77 (2016)
- 2) 河岡良明, 高下勝滋, 遠藤剛 ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, 85 (2017)
- 3) Y. Kawaoka, K. Kouge, A. Sudo, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2018, 56, 2096.
- 4) 岡本智美, 中所亮輔, 寺田直樹, 立畠達夫, 高下勝滋, 遠藤剛 ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, 104 (2023)

