

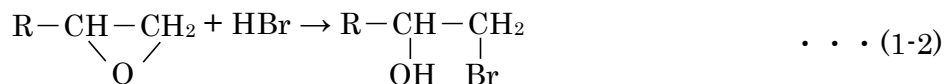
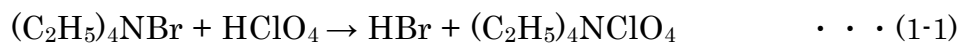
|                           |                  |               |       |    |          |
|---------------------------|------------------|---------------|-------|----|----------|
| HIRANUMA APPLICATION DATA |                  | 滴定データ COMシリーズ | データNo | M1 | 19/02/08 |
| 樹脂、油脂、ゴム<br>接着材、塗料        | エポキシ樹脂のエポキシ当量の測定 |               |       |    |          |

## 1. 測定の概要

エポキシ樹脂は、耐薬品性、耐熱性、電気的性質および接着性など優れた特性を備えており、近年エレクトロニクス素子（IC）の封止材などに広く使用されています。

エポキシ樹脂はエポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物の総称で、それ自体では硬化することはありません。硬化物を得るには、硬化剤または触媒を添加することが必要です。硬化剤（脂肪族アミンなど）を添加するとエポキシ基と付加重合して熱硬化性樹脂となります。添加する硬化剤の量は、各エポキシ樹脂のエポキシ当量（1当量のエポキシ基を含む樹脂の質量）に対応します。エポキシ当量の測定は、品質管理上大切な工程分析となっています。

エポキシ当量の測定法はJIS K7236:2001に規格化されています。精秤した試料をクロロホルムに溶解させ、酢酸と臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加えた後、0.1mol/L 過塩素酸酢酸標準液によって電位差滴定します。過塩素酸-酢酸標準液の滴加が行われると(1-1)式に従って過塩素酸と臭化テトラエチルアンモニウムが反応して臭化水素を生成します。生成された臭化水素は(1-2)式に従ってエポキシ基と反応します。全てのエポキシ基が反応して臭化水素が過剰になったところを終点検出してエポキシ当量を測定します。



## 2. 装置構成および試薬

### (1) 装置構成

|    |   |          |         |
|----|---|----------|---------|
| 本体 | : | 平沼自動滴定装置 | COMシリーズ |
| 電極 | : | ガラス電極    | GE-101B |
|    | : | 比較電極     | RE-201  |

※)比較電極の内部液を飽和過塩素酸ナトリウム/酢酸溶液に変更します。

### (2) 試薬

|      |   |  |
|------|---|--|
| 滴定液  | : | 0.1mol/L 過塩素酸-酢酸標準液                          |
| 滴定溶媒 | : | クロロホルム 10mL(試料が高分子の場合は30mLまで増量可能)<br>酢酸 20mL |
| 添加液  | : | 臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液                           |
| 調製方法 | : | 臭化テトラエチルアンモニウム 100g を酢酸 400mL に溶解します。        |

### 3. 測定手順

- ① 100mL ビーカーに  $6.0 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{mol}$  のエポキシ基に相当する試料<sup>1)</sup>を採取して精秤します(0.1mg の桁まで)。
  - 1) JIS K7236 : 2001 の備考には、「エポキシ当量 180~190 のものでは、試料約 0.1~0.16g、エポキシ当量 450~500 のものは、試料約 0.3~0.4g をはかりとる。」と記載されています。
- ② クロロホルム 10mL を加え、攪拌子を入れてスターラで攪拌して試料を溶解します。溶けにくいときは、若干熱しても良く、熱した場合には室温まで冷やします。
- ③ 酢酸 20mL および臭化テトラエチルアンモニウム溶液 10mL を加えます。
- ④ 電極を浸漬し 0.1mol/L 過塩素酸-酢酸標準液で滴定を行ないます。また、同様の操作で空試験を行ってブランクを求めます。

### 4. 測定条件例および測定結果

#### 滴定条件例

##### ブランクの測定

|             |        |            |           |           |         |
|-------------|--------|------------|-----------|-----------|---------|
| コンディション No. | 1      | コンスタント No. | 1         | 制御モード No. | 15      |
| メソッド        | 変曲点検出  | S:試料量      | 0 mL      | 山越タイム     | 0 秒     |
| ビュレット No.   | 1      | B:ブランク mL  | 0 mL      | 滴加係数      | 0       |
| アンプ No.     | 1      | M:滴定液濃度    | 0.1 mol/L | 滴加感度      | 0 mV    |
| 表示単位        | mV     | F:ファクタ     | 1.003     | 待ち時間      | 5 秒     |
| スタートタイム     | 5 秒    | K:係数 1     | 0         | 待ち感度      | 3 mV    |
| 連続滴加 mL     | 0 mL   | L:係数 2     | 0         | ビュレット速度   | 2       |
| 反応タイム       | 0 秒    | 結果単位       | mL        | 最小滴加量     | 8       |
| 検出開始 mL     | 0 mL   | 計算式        | D         |           | 0.01 mL |
| 検出感度        | 300    | 小数点以下桁数    | 3         |           |         |
| 過滴加 mL      | 0.1 mL | 自動入力先パラメータ | 無し        |           |         |
| 最大滴加 mL     | 1 mL   |            |           |           |         |

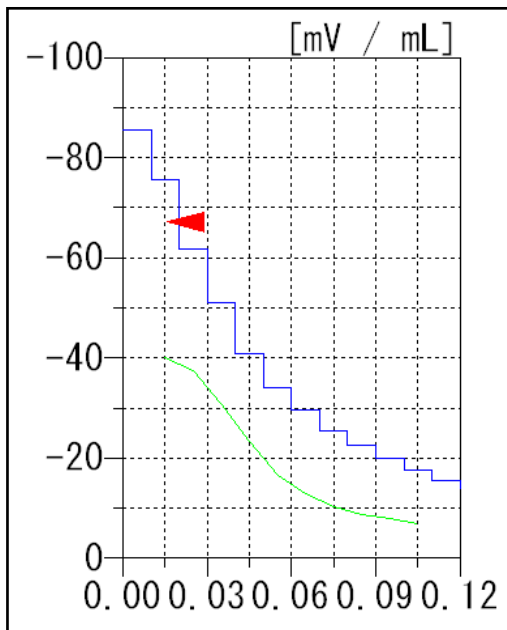
##### 試料の測定

|             |        |            |                                    |           |         |
|-------------|--------|------------|------------------------------------|-----------|---------|
| コンディション No. | 2      | コンスタント No. | 1                                  | 制御モード No. | 8       |
| メソッド        | 変曲点検出  | S:試料量      | 0 g                                | 山越タイム     | 0 秒     |
| ビュレット No.   | 1      | B:ブランク mL  | 0.014 mL                           | 滴加係数      | 5       |
| アンプ No.     | 1      | M:滴定液濃度    | 0.1 mol/L                          | 滴加感度      | 0 mV    |
| 表示単位        | mV     | F:ファクタ     | 1.003                              | 待ち時間      | 5 秒     |
| スタートタイム     | 5 秒    | K:係数 1     | 1                                  | 待ち感度      | 3 mV    |
| 連続滴加 mL     | 0 mL   | L:係数 2     | 0                                  | ビュレット速度   | 2       |
| 反応タイム       | 0 秒    | 結果単位       | EE                                 | 最小滴加量     | 40      |
| 検出開始 mL     | 0 mL   | 計算式        |                                    |           | 0.05 mL |
| 検出感度        | 300    |            | $1000 * S / ((D - B) * M * F * K)$ |           |         |
| 過滴加 mL      | 0.3 mL | 小数点以下桁数    | 4                                  |           |         |
| 最大滴加 mL     | 20 mL  | 自動入力先パラメータ | 無し                                 |           |         |

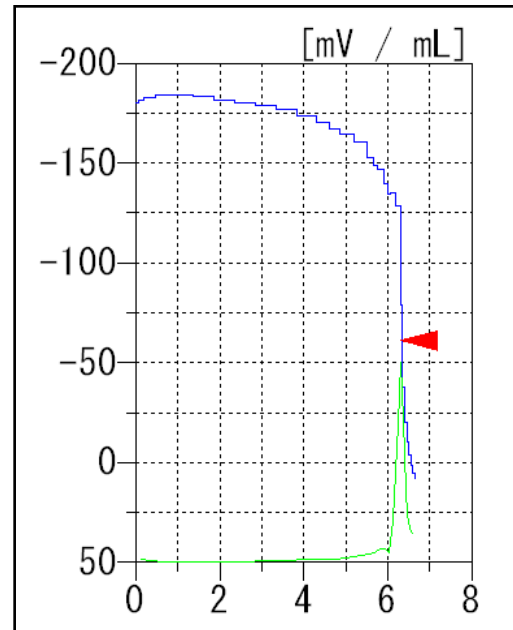
## 測定結果

| ブランクの測定    |         |                 |
|------------|---------|-----------------|
| 測定回数       | 試料量 (g) | 滴定値 (mL)        |
| 1          | —       | 0.016           |
| 2          | —       | 0.012           |
| 平均値 (ブランク) |         | <b>0.014</b> mL |

| 試料の測定 |         |          |                  |
|-------|---------|----------|------------------|
| 測定回数  | 試料量 (g) | 滴定値 (mL) | エポキシ当量 (EE)      |
| 1     | 0.1207  | 6.321    | 190.8020         |
| 2     | 0.1483  | 7.865    | 188.3280         |
| 3     | 0.1218  | 6.426    | 189.3880         |
| 平均値   |         |          | <b>189.51</b> EE |
| 標準偏差  |         |          | 1.24 EE          |
| 変動係数  |         |          | 0.65 %           |



ブランクの測定



試料の測定

## 滴定曲線例

### 5. 摘要

#### (1) 過塩素酸-酢酸標準液の温度管理について

過塩素酸-酢酸標準液は酢酸溶媒で膨張係数( $1.07 \times 10^{-3}$ )が大きいので、過塩素酸-酢酸標準液の標定時の液温  $t_0$  と試料測定時の液温  $t$  との差がある場合には、(5-1)式の補正値を標準液のファクタに乗じて温度補正を行います。

$$K = 1 - (t - t_0) / 1000 \quad \dots (5-1)$$

K : 補正値

$t_0$  : 標定時の過塩素酸-酢酸標準液の液温(°C)

t : 試料測定時の過塩素酸-酢酸標準液の液温(°C)

#### (2) 過塩素酸滴定用比較電極の製法について

本測定に使用する比較電極は非水滴定用の電極が必要となります。本測定に使用する比較電極の製法は以下のようになります。

- ・ 比較電極 RE-201 の内部液を抜き取り、内部を酢酸でよく洗浄します。次に過塩素酸ナ

トリウム（試薬特級品）を酢酸に飽和させた溶液を調整しておき電極の補充口より注入します。製作直後は電極電位が安定しないことがありますので一昼夜放置後に使用することを推奨します。

(3) 水分の混入による滴定曲線への影響

被滴定液に水分が混入しますと、滴定曲線の変化が小さくなるため、水分の混入に注意が必要です。

(4) 反応性の低い試料について

JIS K7236:2001 では、試料が反応性の低いエポキシ配合品の場合は、臭化テトラエチルアンモニウム溶液の代わりに、よう化テトラブチルアンモニウムの固形または 10%クロロホルム溶液を使用することが良いと記載されています。

(5) 溶媒について

JIS K7236:2001 では試料の溶解にクロロホルムを使用しており、エポキシ樹脂が高分子量の場合は、クロロホルムを 30mL まで増やして溶解することになっており、他の溶媒を使用することについての記載はありません。しかし、試料の溶解性の観点からクロロホルムに代えてトルエンやジオキサンなどの試料が溶解し易い溶媒を用いることがあります。

(6) 電極の洗浄について

測定終了後は、電極に樹脂成分が付着しますので、使用する溶媒で十分に洗浄してください。

キーワード：エポキシ当量、エポキシ樹脂、JIS K7236、過塩素酸滴定、非水滴定、臭化テトラエチルアンモニウム