

Fig. 1 ESR spectra of the radicals observed in the curing reaction of Epikote 828 with PA.

この温度可変装置を使用することによって所定の温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ で温度制御ができた。

IR吸収スペクトルの測定は日立製作所製赤外分光光度計285型を使用して、KBr錠剤法でおこなった。混合割合は5mgの試料に対してKBr400mgとした。

3. 結果

3.1 ESR吸収スペクトル

PAで硬化させたエポキシ樹脂(Epikote 828)に観測されるESR吸収スペクトルをFig. 1に示す。ESR吸収スペクトルは3本線から成っている。この3本線は見掛上からは等強度でなく、ピーク間距離、すなわち超微細分裂(hfs)定数も25 Gauss, 17 Gaussで異方性がある。Epikote 828に対するPAの混合割合や硬化温度を変化させてもFig. 1のESR吸収スペクトルの分離状態とhfs定数はほとんど変化しなかったが、ピーク強度は変化した。

Epikote 828にPAを混合して、昇温しながら、ESR吸収スペクトルを測定し、3本線の中央のピーク強度(微分曲線におけるピークからピークまでの高さ)を測定温度に対してプロットした結果をFig. 2に示す。ピーク強度は硬化温度80°Cまで増加したが、より高い温度では減少した。Fig. 2のピーク強度の温度依存性は硬化温度80°C以下でラジカルが安定化され易いこと(ラジカルの生成速度>ラジカルの消失速度)を示

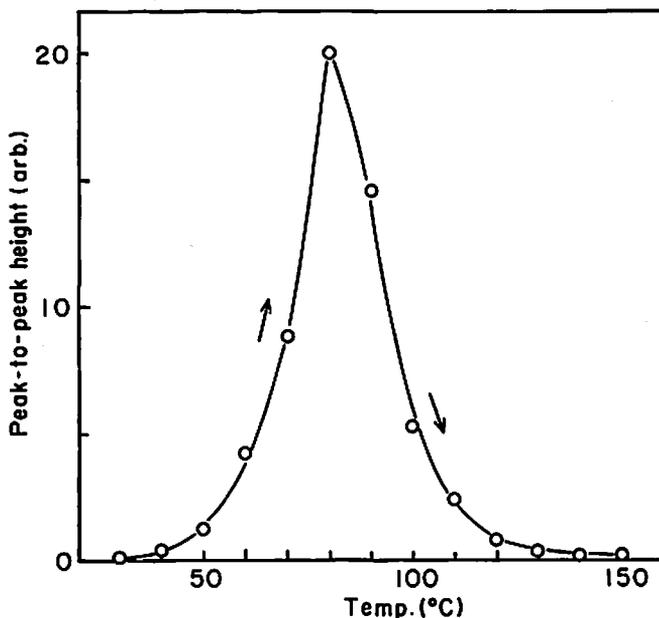


Fig. 2 Temperature dependence of the intensity of ESR spectrum observed in the curing reaction of Epikote 828/PA=85/15 mixture by weight. The intensity shows peak-to-peak height (arbitrary unit) of the center peak of the triplet spectrum.

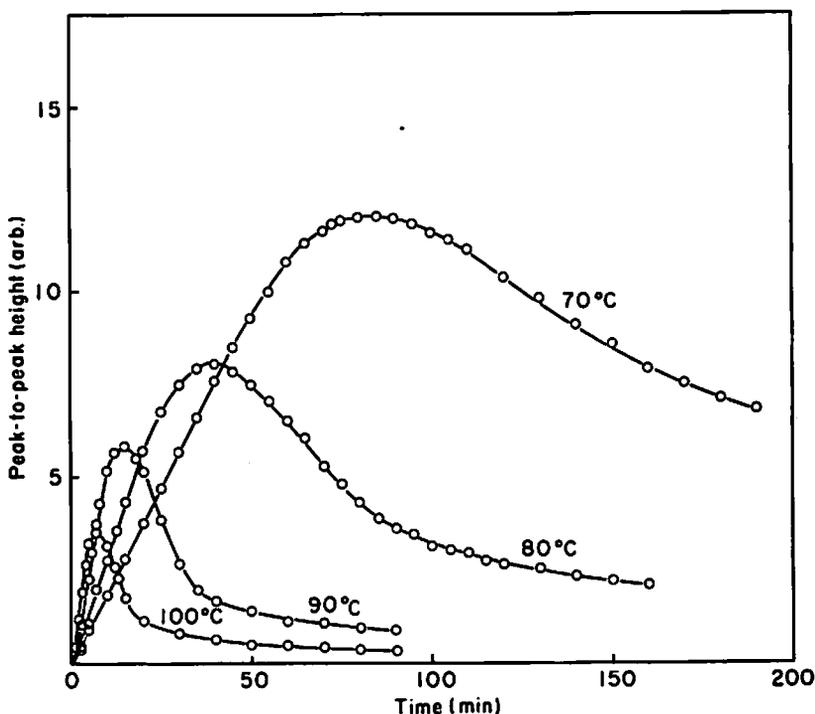


Fig. 3 Change in the intensities of ESR spectra of the radicals observed with time in the curing reaction of Epikote 828/PA=90/10 mixture by weight.

している。Fig. 2の強度変化は150℃でもラジカルが消失しないことを示しているが、180℃でもFig. 1のESR吸収スペクトルが観察された。さらに温度を上げていくと、ほぼ200℃で3本線は1本線に変化した。この段階では熱分解が進行し、試料は黒褐色になった。この1本線は炭素質に富む有機物を加熱処理して得られる残渣物(炭化物)に共通して観測されるESR吸収スペクトルで、3本線のラジカル種とは異なる⁷⁾。硬化時間に対するピーク強度の変化をFig. 3とFig. 4に示す。ピーク強度の変化はPAが樹脂に溶解し易い70℃以上で求めた。Fig. 3はEpikote 828にPAを10wt%混合した場合である。反応の進行に伴ってピーク強度は増加し、一定時間後に最高となり、その後減少するというパターンを示す。ピーク強度が最高となる時間は、硬化温度70℃で85分、80℃で40分、90℃で15分、100℃で6分であった。これらの硬化時間におけるピーク強度は硬化温度が高い程小さくなった。この結果はFig. 2のピーク強度の温度依存性に対応している。Fig. 4はEpikote 828にPAを15wt%混合した場合である。この混合比でもピーク強度の反応時間依存性はFig. 3とほぼ同じであった。ピーク強度が最高となる時間は、硬化温度70℃で130分、80℃で45分、90℃で17分、100℃で6分であった。

Fig. 3とFig. 4との比較から、同一硬化温度ではPAを10wt%混合した場合の方がピーク強度は大きく、ピーク強度の減衰速度もゆるやかであると言える。さらに硬化温度70℃では、Fig. 4に示したようにピーク強度が最高となった後は10時間後も強度の減衰はほとんど認められなかった。一方、硬化物のアセトン不溶分から硬化樹脂の三次元化の発達度合について情報を得ると、不溶分は硬化温度70℃近傍で最も高かった。以上の結果は、ラジカルの発生が硬化剤として働くPAの構造変化に起因し、さらにエポキシ環間の架橋生長反応が高度に進行するほど、ラジカルが安定化され易いことを示している。Fig. 3, Fig. 4において、初期反応段階ではピーク強度は時間に対してほぼ直線的に増加していると見なすことができる。この直線の傾きがラジカルの生成速度に比例する量であるとして見なして、硬化温度70℃を基準にして傾きの比を求め、この値を1/Tに対してプロットするとFig. 5が得られる。この直線関係からアレニウス式に従ってラジカル生成の活性化エネルギーEを求めると、Fig. 3からは $E = 12 \text{ kcal/mol}$ 、Fig. 4からは $E = 13.5 \text{ kcal/mol}$ が得られた。

3.2 IR吸収スペクトル

Fig. 6はPA、Epikote 828ならびにEpikote 828に

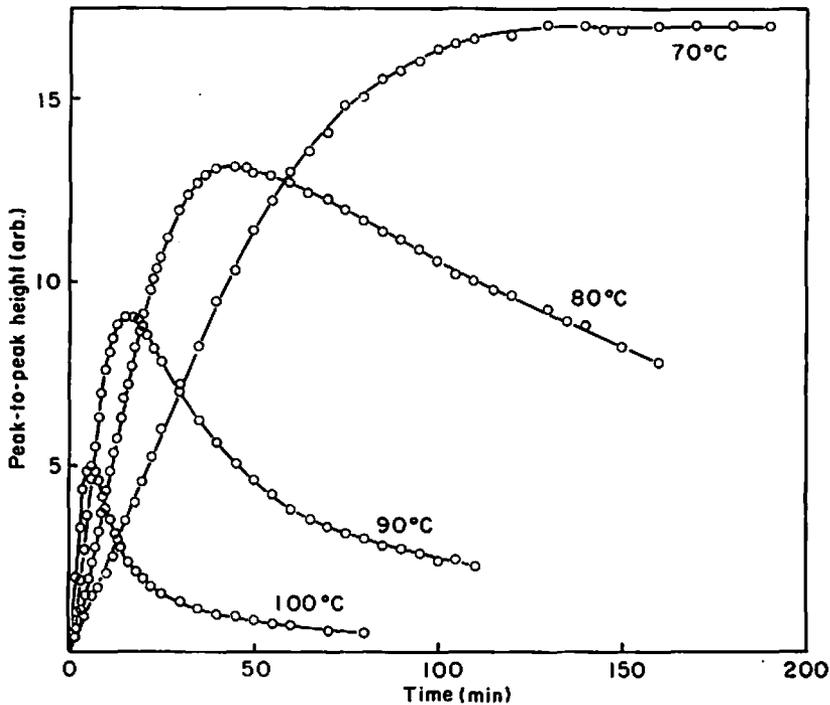


Fig. 4 Change in the intensities of ESR spectra of the radicals observed with time in the curing reaction of Epikote 828/PA=85/15 mixture by weight

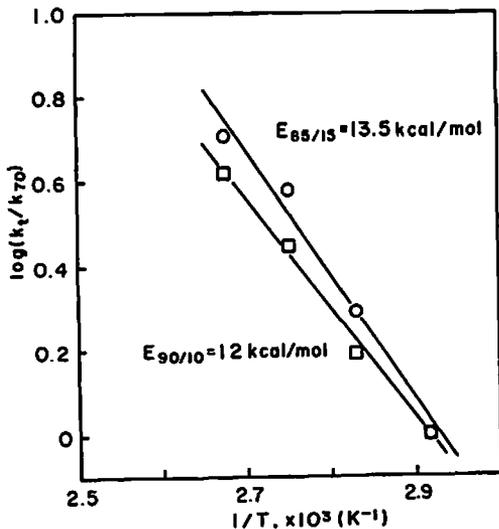
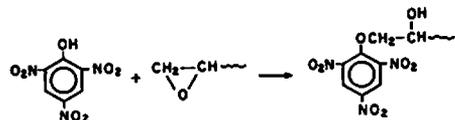


Fig. 5 Plots of $\ln(k_t/k_{70})$ vs $1/T$ obtained from the slopes at early stage of curves in Figs. 3 and 4

PAを15wt%混合し、70℃ならびに120℃で1時間反応させて得た硬化物のIR吸収スペクトルである。これらのIR吸収スペクトルからPAによるエポキシ環の開環反応について知見が得られる。スペクトルを比

較すると、70℃および120℃硬化物のIR吸収スペクトル(c)と(d)はPAとEpikote 828のIR吸収スペクトル(a)と(b)の合成スペクトルであると考えることができ、硬化反応によってPAの構造が大きく変化したようには思えない。この反応系では水酸基、ニトロ基、エポキシ基の変化が問題になるので、これらの特性基の吸収位置^{9)~11)}と吸収強度の変化を調べてTable 1に示す。水酸基とエポキシ基の吸収強度には変化が認められるが、ニトロ基の強度変化は明瞭でない。水酸基とエポキシ基とに変化が生じることは、エポキシ環間の生長反応を考慮しない場合には次の反応が進行することを示唆する。



しかし、実際にはPAとエポキシ樹脂との硬化反応においては、エポキシ環間の生長反応と同時にラジカルが生成されるから、開環反応機構は単純ではない。

70℃硬化物と120℃硬化物のIR吸収スペクトルを比較すると、 3600cm^{-1} ~ 400cm^{-1} の範囲で見られる吸収は一致しており、基本的な構造に変化があるよう

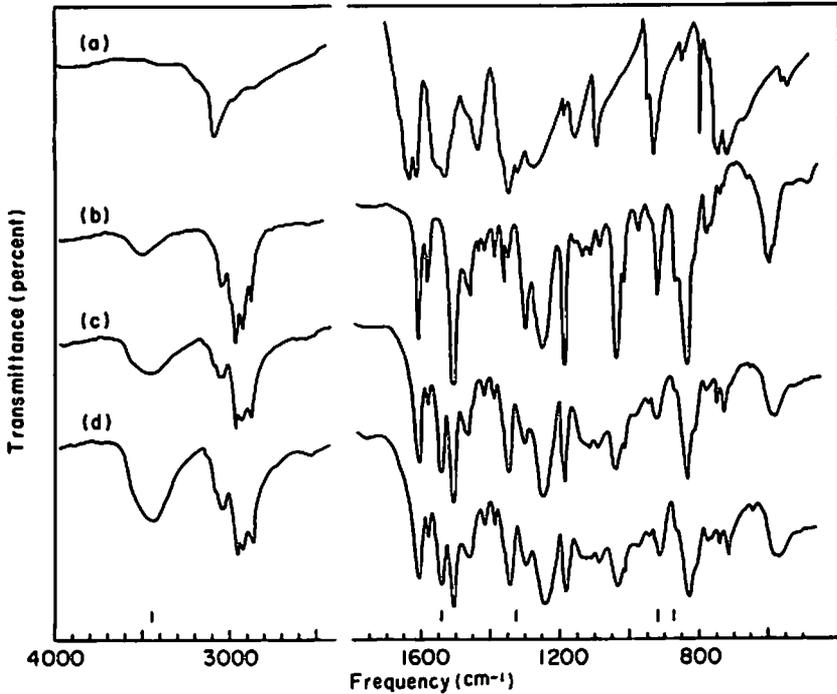


Fig. 6 IR spectra of TNP (a), Epikote 828 (b) and Epikote 828/PA=85/15 mixture by weight cured at 70°C for 1 hr (c) and at 120°C for 1 hr (d)

Table 1 Infrared band (cm^{-1}) assignments

Group	Epikote 828 (epoxy resin)	PA (curing agent)	Cured resin 70°C, 1 hr	Cured resin 120°C, 1 hr
-OH	3500 (w)	3100 (w)	3550 (m)~ 3460 (m)	3550 (s)~ 3440 (s)
-CH-CH ₂ O	918 (s)	(925 (s))	915 (vw)	915 (w)
-NO ₂	(1345 (w))	1535 (s)~ 1500 (s) 1345 (s)	1545 (s) 1345 (s)	1545 (s) 1342 (s)

(): Other absorption bands appeared at the same position

に思えない。吸収強度に注目すると、両硬化物の間で水酸基とエポキシ基に帰属される吸収に変化が認められる。すなわち、70°C 硬化物では水酸基の吸収は120°C 硬化物のそれに比べて弱く、残存エポキシ基の吸収も弱い。この結果は、70°C 硬化物ではエポキシ環間の生長反応がより高度に進行していることと関係がある。さらに、PAと硬化物のIR吸収スペクトルを比較すると、PAの 1635cm^{-1} の吸収が硬化物には認められない。 1650cm^{-1} 近傍の吸収は芳香核の縮重伸縮振動に帰属される。反応に伴うこの吸収の消失はPA分子の構造変化によると思われる。すなわち、PAの水酸基はo-位のニトロ基と強い水素結合をし

ていると考えられ (Fig. 6(a)のPAのIR吸収スペクトルにおいて水酸基の吸収は 3100cm^{-1} まで移動している)、PAの 1635cm^{-1} の吸収は、 $\text{R-OH} \rightarrow \text{R=O}$ の構造変化(Rは芳香核)に関係した吸収であると見なされる。従って、(1)式の反応が進行すれば、この吸収は消失することになる。

4. 考察

4.1 ラジカルの生成条件の検討

Epikote 828のPAによる硬化反応を通じて生成するラジカルのESR挙動を調べた。そのESR吸収スペクトルはFig. 1に示すように3本線である。Epikote 828にかぎらず、他のエポキシ樹脂、例えばEpikote

812(Triglycidil ether of glycerol) や Epikote 871 (Diglycidil ester of linoleic dimer acid)⁶⁾ と PA との硬化物の ESR 吸収スペクトルを測定しても Fig. 1 と一致する ESR 吸収スペクトルが観測され、PA で硬化させたエポキシ樹脂に共通している。Fig. 1 に示す 3 本線はこれら樹脂に PA を 1wt% 混合しても観測された。この場合では反応物は硬化していない。しかし、モノエポキシ化合物であるプロピレンオキシドやエピクロロビドリンやブチルグリンジルエーテルと PA との反応物では Fig. 1 の ESR スペクトルは観測されなかった。PA のかわりに *o*-, *m*-, *p*-ニトロフェノールや 2, 4-, あるいは 2, 6-ジニトロフェノールを Epikote 828 に混合し、これら混合物について開環反応を促進させるために昇温しながら ESR 吸収スペクトルを測定しても、200℃ 以下では Fig. 1 に示す 3 本線は観測されなかった。200℃ 以上ではこれら反応物は炭化する。すなわち、ラジカルの発生と安定化がおこるのは、ジまたはトリエポキシ化合物とポリニトロフェノールとの組み合わせの場合に限られる。

Fig. 1 に示す ESR 吸収スペクトルには異方性があり、3 本線の分離も不完全である。これは高粘度または硬化状態にある系のラジカル種の分子運動が著しく制約されているためである^{12)~13)}。故に、この 3 本線の強度比は、本来 1:1:1 であり、hfs 定数は約 20 ガウスであると考えられる。ESR 吸収の分裂則、 $2nI + 1$ (I : 核スピン, n : 核の数) から¹⁵⁾、この 3 本線は、 $I=1$ の¹⁴N 核による hfs であると同定される。故に、PA とエポキシ樹脂との硬化反応を通じて生成するラジカルの不対電子は、PA 分子の 1 個のニトロ基の窒素原子に捕らえられているか、窒素原子と強い相互作用をしていることを示す。

ラジカルの発生はエポキシ環の開環反応と密接に関連している。開環反応を促進するために PA 分子とエポキシ環との間で電子移動を伴う錯体形成が起こり、開環反応後も PA 分子中に不対電子が安定化されて残存すると説明される。一方、ラジカル発生の原因が原子移動によって起こるといふ仮定にたてば、PA 分子内または分子間での活性水素の移動反応、例えば活性水素の *o*-位のニトロ基への移動による -NOOH の形成、さらに -NOOH からの OH の分子内移動反応による -NO ラジカルの生成が考えられる。Fig. 6 に示す IR 吸収スペクトルからは、エポキシ環の開環剤として作用した PA のニトロ基の一部が構造変化しているかどうかということは確認できないが、hfs 定数の値 ($a=20$ ガウス) はニトロキンド型のラジカル¹²⁾ に合う。

4.2 速度論的検討

ESR 吸収スペクトルのピーク強度の時間依存性を Fig. 3 と Fig. 4 に示したが、このピーク強度の時間変化はラジカル濃度の時間変化でもあり、ラジカルの生成と消失が次の逐次反応で進行することを推定させる。



A の初濃度を a 、時間 t における A, B, C の濃度を C_a , C_b , C_c とし、速度定数を k_1 , k_2 とし、 C_b が最高となる時間を t_{\max} とすると、次の関係がある¹⁶⁾。

$$t_{\max} = [\ln(k_1/k_2)] / (k_1 - k_2) \quad (3)$$

$$C_b = [ak_1 / (k_1 - k_2)] \times (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) \quad (4)$$

Fig. 4 の反応温度 90℃ の場合、 $t_{\max} = 15 \text{min}$ とおける。仮に、 $a=1$ 、速度定数 $k_1 = 0.1/\text{min}$ ととれば、(3)式から $k_2 = 0.042/\text{min}$ が求まる。この k_1 , k_2 の値を用いて(4)式から t 時間での C_b を求めると Fig. 7 の曲線(b)が得られる。さらに、Fig. 4 の反応温度 90℃ の曲線において、反応時間 15min のピーク強度を計算値の t_{\max} の濃度と一致するようにとって反応時間に対してピーク強度を再プロットした結果を Fig. 7 の曲線(a)に示す。反応系の粘度が時間と共に増加し、ついには硬化するという状態変化を考慮すると、計算値と実測のピーク強度の変化はかなりよく一致している。先に、Fig. 3 と Fig. 4 のピーク強度の変化が反応の初期段階では直線に近似されるとして直線の傾きからラジカル生成の活性化エネルギーを求めたが、直線の傾きが(2)式における速度定数 k_1 にはほぼ比例する量であると考えられる。また、前報では PA による Epikote 828 の硬化反応を反応時間に対する粘度変化率とアセトン不溶化率から検討し、活性化エネルギーとして、それぞれ 16kcal/mol, 7.1kcal/mol を得た²⁾。本研究の ESR スペクトルのピーク強度の変化から求めた活性化エネルギーは 12~13.5kcal/mol であり、先に求めた活性化エネルギーの値の範囲内にある。またエポキシ樹脂の常温硬化剤として使用されているアミン類によるエポキシ樹脂の開環反応の活性化エネルギーは 11~16kcal/mol であることが知られている¹⁷⁾。これらの結果は、ラジカルの生成とエポキシ環の開環反応とが密接に関係していることを示している。

5. まとめ

本研究で得られた結果は次のように要約される。

- (1) PA で硬化させたエポキシ樹脂には共通して高濃度のラジカルが存在する。ラジカル濃度は硬化温度 70℃ で最も高く、より高い温度で減少するが、熱分解が始まる 180℃ までは完全に消失せず、

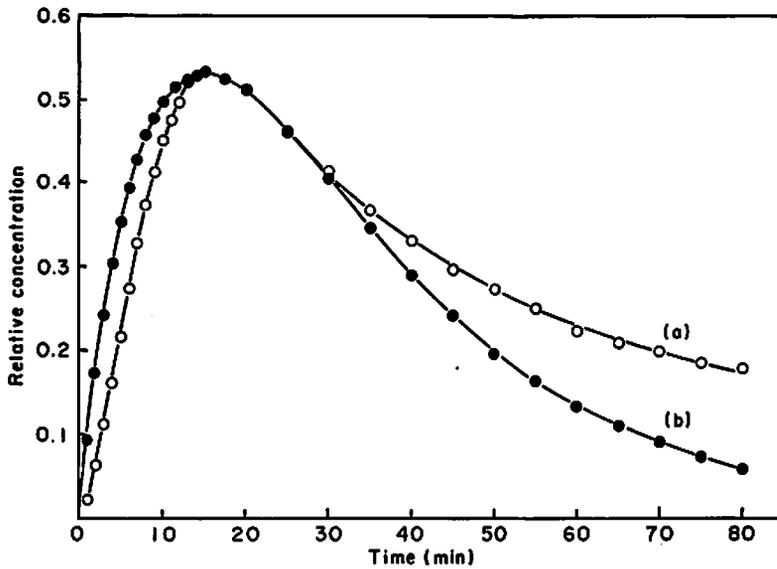


Fig. 7 Comparison of the curve at 90°C in Fig. 4 (a) with the curve obtained by the plot of values (C_b) calculated by the equation (4)

極めて安定なラジカルである。

- (2) ラジカルの不対電子は1個のニトロ基の窒素原子に捕足されているか、窒素原子と強い相互作用をしている。ラジカルの発生原因としては、錯体形成に伴う電子移動、水素原子移動が考えられる。hfs定数の値からはニトロキシド型のラジカルが推定される。
- (3) ESRピーク強度の変化から求めた活性化エネルギーは、12~13.5kcal/molであった。この値はエポキシ環の開環反応の活性化エネルギーに一致する。

謝 辞

本論文作成にあたり、本校伊東威教授から有意義な助言と指導をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 野村羊観, 川村和郎, 工業火薬, 28, 374, 491 (1967)
- 2) 川村和郎, 工業火薬, 32, 278(1971); 34, 105(1973); 35, 238(1974)
- 3) 垣内弘, “エポキシ樹脂”, P. 26(1977), 昭晃堂
- 4) R. G. Bennett and A. Henglein, J. Chem. Phys., 30, 1117(1959)
- 5) E. G. Rozantser, “Free Nitroxyl Radicals, 1970,

Plenum Press, New York

- 6) H. Lee and K. Neville, “Handbook of Epoxy Resins”, P. 4-38(1967), McGraw-Hill Book Company
- 7) K. Kawamura and S. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2991(1986)
- 8) 堀口博, “赤外吸光図説総覧”, 1973, 三共出版
- 9) 中西香爾, “赤外吸収スペクトル, 定性と演習”, 1960, 南江堂
- 10) H. Dannenberg and W. R. Happ, Jr., Anal. Chem., 28, No. 1, 86(1956)
- 11) T. Urbanski, “Chemistry and Technology of Explosives”, Vol. I, P. 175(1967)
- 12) G. B. Birrell, S. P. Van and O. H. Griffith, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2451(1973)
- 13) O. H. Griffith and A. S. Waggoner, Accounts Chem. Res., 2, 20(1969)
- 14) G. P. Rabold, J. Polymer Sci., A-1, 7, 1203 (1969)
- 15) 桑田敬治, 化学, 16, No. 5, 417(1961)
- 16) 越山季一, “物理化学, 下”, P. 769(1974) 東海大学出版社
- 17) 石井義郎, “化学と工業”, 15, No. 8, 833(1962)

**Stable Radicals Produced in the Curing Reaction of Epoxy Resin
with Picric Acid**

by Kazuro KAWAMURA*

Stable radicals are produced in the curing reaction of epoxy resin (Epikote 828) with picric acid (PA). ESR spectrum of the radicals shows asymmetric triplet of which hfs constant is about 20 G. The splitting structure of radicals shows that unpaired electrons couple with nitrogen nucleus and the motion of radicals is controlled in the curing system.

The time dependence of the intensity of ESR spectrum suggests that the radicals are formed in the reaction process of $A \rightarrow B$ (radicals) $\rightarrow C$. The activation energy obtained from the change in intensity of ESR spectrum against time at early stage of the curing reaction was 12—13.5 kcal/mol in the temperature range 70—100 °C

(*Department of Chemistry, The National Defense Academy,
Hashirimizu, Yokosuka 239)
