

ピクリン酸とトリニトロレゾルシノールによる エポキシモノマーの常温硬化

野村 羊 観・川村 和 郎*

1. ま え が き

エポキシモノマーに対する常温硬化剤は現在のところほとんど脂肪族アミン類に限られている。フェノール、レゾルシノール、その他のフェノール性OH基をもつ化合物はそれ自体のみを常温で用いる時、硬化作用は極めて弱い¹⁾²⁾。しかし例えばフェノールのベンゼン核に強力な電子吸引力をもつNO₂基を導入すると、OH基の水素原子は活性化される。この傾向はベンゼン核に結合するNO₂の数とともに大きくなる³⁾。

それ故OH基を含むポリニトロ化合物にはエポキシモノマーの常温硬化剤としての可能性が生ずる。本報の内容は、芳香族ニトロ化合物と市販エポキシモノマーとの組み合わせについて、硬化性の有無と塩類粉末の結合剤としての応用とを検討したものである。

2. エポキシモノマーの硬化に関する実験

本実験に使用した12種のニトロ化合物を表1に示す。表中の第1段はOH基を有するトリニトロ、ジニトロ、およびモノニトロ化合物、第2段はOH基をも

Table 1. Nitro-compounds used as curing agent

Functional group	Compound	mp (°C)	
		observed	in literature
-NO ₂ -OH	Picric acid (PA)	121.5~122.5	122.5
	2,4,6-Trinitroresorcinol (TNR)	175	175.5
	2,6-Dinitrophenol (DNP)	63-63.8	63~64
	2,4-Dinitrophenol ()	113	113
	<i>p</i> -Nitrophenol	114~115	114
	<i>o</i> -Nitrophenol	43~45	44.9
-NO ₂	1,3,5-Trinitrobenzene (TNB)	122~123	122
	2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)	79.6	80.7
	Tetryl (TET)	129	129.5
	2,4,6-Trinitroanisole (TNA)	67.2	67~68
	Picryl chloride (PC)	80~81	81.5~83
	Ammonium picrate (NH ₄ -PA)	—	—

たないトリニトロ化合物である。使用するニトロ化合物が粉末であるため、エポキシモノマーとして室温で液状のものを選んだ。採用した液状モノマーはシエル社のエピコート #828, #815, #871, #812 である。これらのモノマーはもとより純粋物質ではないが、基本をなしている化合物について、それらの示性式を表2に示す⁴⁾。上述の4種のモノマーに5, 10, 15, 20%のニトロ化合物を室温に加え、攪拌を粘度増大のため不可能になるまで時々行ない、以後室温に放置した。

(1) #828と#815の反応性

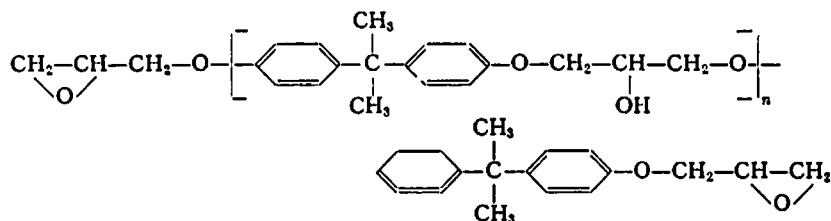
#828(表 2-(1))はエポキシモノマーのうちで最も代表的なものである。#828は常温で液状であるが、その粘度はかなり大きいので、これに反応性稀釈剤ブチルグリシジルエーテルの11%を加え、粘度を実用向きに低下させたものが#815である。

#828, #815に対して表1に示したニトロ化合物のうち硬化能を有するのはPAとTNRのみで、これらは3ケのNO₂基と少くとも1個のOH基を有している。#828, #815にPAとTNRとを用いた場合の硬化時間を他のモノマーの場合と一括して表3に、また硬化物の外観の例を写真1に示す。#828と#815の反応性を比較すれば、当然のことながら#815(稀釈剤を含む)の

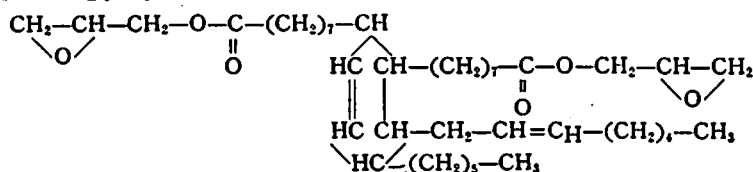
昭和42年10月4日受理
*防研大学校化学教室 松原市市之水

Table 2. Structure of the main component of each commercial monomer used

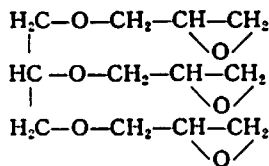
(1) #828 : Diglycidyl ether of bisphenol A, $n=0.2$, E. E. W. = 185~192. *



(2) #871 : Diglycidyl ester of linoleic dimer acid. E. E. W. = 390~470.



(3) #812 : Triglycidyl ether of glycerol. E. E. W. = 140~160.



* E. E. W. = Epoxy equivalent weight.



(a): #815PA=85/15
(b): #812/PA=90/10

Photo. 1. View of cured resin.

方が劣る。またPAとTNRとの硬化能を比較すれば、#828に対してPA=5%、#815に対してPA=5%、10%では硬化が起こらず、一方TNRではこれらの場合でも硬化が起こる故、TNRの硬化能がPAに比して優る。しかしPAおよびTNRの15%以上の使用において両者の硬化能の差は小さくなる傾向が認められる。またその際の硬化物の性状も類似し、ともに非常に硬いが、打撃を加えると割れる。

(2) #871の反応性

#871(表2-(2))はPAあるいはTNRの混合により、時間経過とともに甚だしく粘着性をもつ状態となり、

Table 3. Curing times of Epikotes with PA and TNR (at room temperature)

Epikote	Wt % of curing agent	PA	TNR
		Curing time (approximate)	Curing time (approximate)
#828	5	no cure	3 days
	10	2 days	1 day
	15	1 day	12 hours
	20	12 hours	12 hours
#815	5	no cure	1 month
	10	no cure	2 days
	15	1 day	12 hours
	20	12 hours	12 hours
#871	3	3 days	3 days
	10	"	"
	15	"	"
	20	"	"
#812	5	15 minutes	10 minutes
	10	10 "	5 "
	15	few "	few "
	20	few "	few "

約3日後に容器の底部に可撓性をもつ硬化物を形得するが、上面には不硬化の粘着性流動物が残る。PAあるいはTNRの混合%の多少によつて、硬化の進行と硬化物の状態に殊んど差が認められない。

(3) #812の反応性

#812 (表 2-(3)) はエポキシ基 3 個を有するエポキシ当量の小さいモノマーである。このことに由来すると思われるが極めてはげしい反応性を示す。即ち PA = 5% を加えると弾力をもつ硬化物を短時間で形成する。15% 混合系では大きな温度上昇を伴ない、そのため硬化物の一部は炭化を起こす。20% では混合系の全体が炭化を起こす程温度上昇が大きい。#812 と TNR を混合した場合も添加% により上記と類似の反応状態が起こる。なお #828, #815, #871 の場合には、温度上昇は殆んど認められない。

#812 は、他の 3 種のモノマーと異なつて、PA と TNR 以外のニトロ化合物によつても固形物を生ずる場合がある。2, 6-DNP の NO₂ 基は 2 個であるが、その 20%

を #812 に混合して数ヶ月放置すると軟質の弾力にとむ固形物になる。しかし 2, 4-DNP には上記の現象は認められない。TNA, PC は OH 基を有していないが、それらの 5% 以上を #812 に混合するとき、両者とも約 3 週間後に軟質のろい固形物になる。一方 TET, TNT, TNB, NH₄-PA は NO₂ を 3 個もつけけれども、これらを混合したものは 6 ヶ月以上放置しても固形物を形成しない。

(4) 硬化物について

20% の PA あるいは TNR を硬化剤とし、硬化後 1 週間経過した試料について、色調、アセトンに対する溶解性、熱溶解性を予備的に検討した結果を表 4 に示す。溶解性は 2 g の試料を三角フラスコにとり、アセトン 20 cc を加えた後密栓して放置した場合の状態、ま

Table 4. Some Properties of resins cured with PA or TNR

Epikote	Wt % of Curing agent		Cured Resin			Color after heating at 100°C, 1hr.	Solubility in acetone after heating at 100°C, 1hr.
			Color	Solubility in acetone	Fusibility at 100°C, 1hr.		
#828	PA	20	deep red brown	—	no	orange yellowish orange	—
	TNR	20		—	"		—
#815	PA	20	deep red brown	—	no	orange yellowish orange	—
	TNR	20		—	"		—
#871	PA	20	orange yellowish orange	++	fusible	reddish brown deep brown	+
	TNR	20		+	almost fusible		—
#812	PA	20	yellowish orange yellowish orange	—	no	orange orange	—
	TNR	20		—	"		—

— : almost insoluble, + : almost soluble, ++ : perfectly soluble

た熱溶解性は 100°C に 1 時間加熱した場合の状態、について観察したものである。#871 を使用した硬化物は熱溶解を起こすが、その他の場合は熱軟化を示すにとどまる。この加熱によつて色調に変化を生じ、またアセトンに対する不溶分の増加する傾向が認められる。なお PA あるいは TNR の 20% を混合した系においては未反応のままそれらが若干残留している。

3. #815-PA を塩類結合剤として応用する試み

以上の実験結果によれば PA と TNR はエポキシモノマーの常温硬化剤として使用し得る。次にこの組成物を塩類粉末の結合剤として利用することについて、ならびにその塩類混合系の大気中における燃焼状態について、若干の実験を行なつた。#815 は代表的な実用モノマーであり、硬化剤として PA あるいは TNR を用いた場合にも最も取り扱いが容易である。また PA と TNR とについては PA の方が入手し易い。それ故以下の実験では #815 と PA との組み合わせのみを採用することにした。

塩類粉末に対して #815/PA を結合剤として使用するにあつて、成分が 3 種類であるため、その組み合わせが非常に多くなる。それ故 #815/PA = 80/20 に限ることとし、試みにその 20 部と各種塩類の 80 部とを混合するとき、過塩素酸塩 (KClO₄, NH₄ClO₄)、2 価硝酸塩 Ba(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ の場合には、硬い結合体を生じ、またその結合体は赤熱したニクロム線の接触により容易に着火する。これに対し 1 価硝酸塩 (NH₄NO₃, KNO₃) の場合には #815/PA の硬化が妨害され、そのため軟質の結合体が生じ、その着火性も悪い。硬い結合体をあたえる塩類のうちで最も安定した燃焼を行なうものは NH₄ClO₄ である。写真 2 は塩類として NH₄ClO₄ と Pb(NO₃)₂ を用いた場合における火炎の形状を示したものである。前者の場合は着火点 (円板薬の中心) より円錐形の空洞を拡大しながら燃焼が進行する。後者は空洞を生ずることなしに進行し、火炎は薬面から離れて生ずる。

エポキシモノマーに対する常温硬化剤の 1 例として

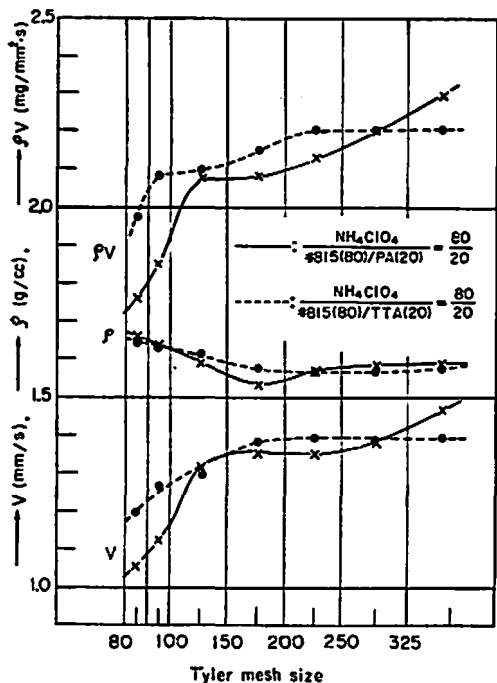


Fig. 1. Relation of density (ρ), burning velocity (V) and mass burning velocity (ρV) of composite to particle size of NH_4ClO_4 . The composite used are illustrated in this figure.

TTA (Triethylene tetramine, $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) を採用し、TTA と PA を硬化剤とした場合の NH_4ClO_4 -#815 混合系について大気中の燃速を比較した。燃速の測定は伊東⁴⁾ によつて案出された方法を用い、測定試料は巾 10mm、内径 44mm の環状硬質塩ビ管に充填したものである。

図 1 は粒度範囲の異なる NH_4ClO_4 の 80 部に #815/PA = 80/20 あるいは #815/TTA = 80/20 の 20 部を結合剤として混合した場合について、密度 (g/cc)、線燃速 (mm/s) および質量燃速 ($\text{mg}/\text{mm}^2\cdot\text{s}$) を示したものである。測定値は便宜上粒度範囲の中央線上に示してある。これらの測定値は各粒度の試料 3 ケについての平均値 (密度は、 $\pm 0.01\text{g}/\text{cc}$ 、線燃速は $\pm 0.02\text{mm}/\text{s}$ の範囲にある) である。試料の充填は NH_4ClO_4 の粒度が $-100 \sim +150$ メッシュの場合に最も容易であつた。図 2 は $-100 \sim +150$ メッシュの NH_4ClO_4 を用い、これに #815/PA = 80/20 を 10 部から 35 部混合した場合の試料、および PA を TTA に代えた場合の試料についての実験結果 (3 ケの試料の平均値) である。

図 1 と 2 に示されたそれぞれの実験において、比較の対をなす試料の密度は必ずしも等しくない故、両系統の試料の燃速を厳密には比較し得ない。しかし極く概括的に云えば、PA あるいは TTA を硬化剤とした試

料は大差のない結果をあたえている。

コンポジット系推進薬に関連して多種多様なニトロ高分子化合物の試行的製法に多大の努力が払われてい

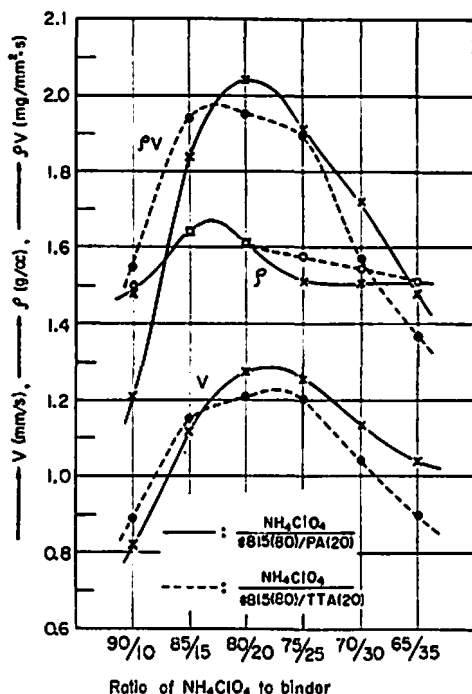
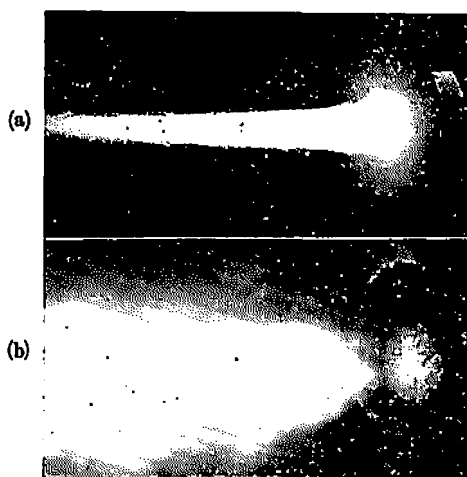


Fig. 2. Relation of density (ρ), burning velocity (V) and mass burning velocity (ρV) of composite to mixture ratio. The composite used are illustrated in this figure. Particle size of $\text{NH}_4\text{ClO}_4 = -100 \sim +150$ mesh.



(a): NH_4ClO_4 ($-100 \sim +150$ mesh) 80 Parts
#815/PA = 80/20 20 Parts
(b): $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($-100 \sim +150$ mesh) 80 Parts
#815/PA = 80/20 20 Parts

Photo. 2. Photographs of flame presented at burning of two kinds of composite.

る。合成的方法として、ニトロモノマーの重合反応、ポリマーのニトロ化反応、ポリマーとニトロ化合物の反応等が従来行なわれている。本報における提案は、活性基を含む汎用ニトロ化合物を硬化剤として使用することを前提とし、これによつて硬化する市販モノマーを探す立場である。出発点に含まれる問題はこの考え方を實現し得るモノマーに遭遇するか否かであるが、本報の実験結果はその可能性に対して一つの実例を提供している。勿論得られた組成物が、それ自体としてまた塩類結合剤として、良好な適性をもつか否かの第2の問題は残されている。よく云われるように、火薬類の原材料には、それが他の分野において一層多くの需要のあることが必要条件となつている。エポキシモノマーは既に市場性の確立したものであり、またPAはクロロピクリン(農薬)の原料である。この二点で例示される内容は有意義と思われる。

4. 総括

(1)本報の実験結果はPAとTNRとがエポキシモノマーに対して常温硬化剤になることを示している。硬化能の有無を試験した芳香族ニトロ化合物の数は十分に多くはないが、常温硬化剤となるためには少なくとも3ケのNO₂基および1ケ以上のOH基の存在が必要と

思われる。

(2) #815/PAの硬化は1価硝酸塩により妨害され、これらの塩類の結合剤としては不適である。NH₄ClO₄に対しては良好な結合剤となり、この場合の混合系の燃焼は非常に安定している。#815/PA=80/20と#815/TTA=80/20とをNH₄ClO₄の結合剤とし、試料の充填密度および大気中における燃速を比較した範囲内で概括的に云えば、両者間に大きな差異はない。

本実験に参加した小池章元、高橋改洋、春日考夫の3学生に謝意を表す。

文 献

- 1) H. Lee and K. Neville: Handbook of Epoxy Resins (1967), p. 5-16, 7-2.
- 2) 岩倉義男, 松崎和弘: ビスエポキシ化合物の重付加反応, 高分子化学 17, 703 (1930).
- 3) T. Abe: Ultraviolet Absorption Spectra of Nitro-, Dinitro- and Trinitro-substituted Benzene. B. C. S. J. 31, 904 (1958).
- 4) 伊東威: 混合系推進薬の燃焼に関する研究 II 燃焼面の形状と燃焼測定法の吟味; 工業火薬協会誌 21, 346 (1960).

Curing of Epoxy Monomer with Picric Acid or 2,4,6-Trinitroresorcinol at Room Temperature

by Y. Nomura and K. Kawamura

A reactivity of aromatic nitrocompound containing OH group seems to be improved with increase in number of NO₂ group which has a strong electron-attracting nature. An attempt to examine the reactivity between aromatic nitrocompound and epoxy monomer has been made. The nitrocompounds and epoxy monomers, used here, are listed on Tables 1 and 2, respectively.

It was found that trinitrocompound such as PA or TNR served as a sole curing agent at room temperature (Tables 3 and 4, Photo. 1). The reactions of Epikote #812 with PA and TNR progressed during short courses of time and the temperature of the reactive mixtures increased extremely. While, in every case of another three monomers, the reaction progressed during a long course of time with a negligible increase in temperature of the reactive mixture. In the curing of Epikote #815 with PA, a satisfactorily cured resin could be produced. The curing system of #815/PA=80/20 was preliminarily tested as a binder of composite propellant (Photo. 2, Figs. 1 and 2).

(Department of Chemistry, Defense Academy, Yokosuka)