

# 赤外線分光分析によるエポキシ樹脂の分析

杉 田 忠 男\*

Tadao Sugita

## Infrared Spectroscopic Analysis of Epoxy Resins

### Synopsis

By infrared analysis of pyrolyzates of seven acid anhydride cured epoxy resins, every curing agent utilized for curing has been identified. The powder of cured resin is inserted into an electric furnace. Then the temperature is raised from room temperature to 450°C under a stream of nitrogen. The pyrolyzates collected in four temperature sections are analyzed by infrared spectrophotometer.

### I. ま え が き

電気機器の絶縁材料あるいは構造材料として、各種の合成樹脂が広く使用されているが、時として材質の不明な合成樹脂の内容を明らかにする必要が生じてくる。かかる場合に、熱可塑性樹脂となると溶剤に可溶なものも多く、不溶のものでも熱により比較的簡単に熔融するので、赤外線分光分析法による材質判定はきわめて容易である。しかしながら熱硬化性樹脂となると、溶剤にはもちろん熱でも溶けないために、材質の判定ということは相当難しく、赤外線分光分析を行なう場合でも、測定にかける試料を調整することは、普通の方法では不可能である。一般には Harms がはじめて試みた、試料の加熱分解物を赤外線分光分析にかけて、そのスペクトルをとり、この固有な形により材質を判定する方法は、きわめて迅速かつ正確であり、当社の中央研究所においてもしばしば行なわれているものである。

熱硬化性樹脂の中でも、エポキシ樹脂は最近、そのすぐれた性質故に電気機器に広く用いられてきているが、そのなかにも硬化剤としてアミン系のものを使用するものと、酸無水物系のものを使用するものとあり、今回は対象を耐熱性を要求される場合に一般に使用される、酸無水物硬化形の樹脂に限定して、硬化した樹脂の硬化剤を、加熱分解物の赤外線分光分析によって判定する方法を確立したので、その詳細を次に述べてみたい。

エポキシ樹脂としてはエポコート # 828 を使用し、硬化剤としては phthalic anhydride (以下 PA と略す)、tetrahydrophthalic anhydride (THPA), endomethylene tetrahydrophthalic anhydride (EMTHPA), hexachloro endomethylene tetrahydrophthalic anhydride (HET), hexahydrophthalic anhydride (HHPA), dodecenyl

succinic anhydride (DDSA), pyromellitic dianhydride (PMDA) の7種を用い、硬化させた樹脂を粉末にして電気炉にそう入し、炉温を常温から 450°C にまで上昇させながら熱分解物を各温度区分に分取して、この赤外線分光分析を行なった。

### 1. 硬化樹脂の作製

試料とした硬化樹脂は、標準的な配合割合と硬化条件(第1表)により作製した。すなわち、あらかじめ 80~120°C に加温してあるエポコート # 828 の中に硬化剤を加え、均一にかくはんしたのち、テフロンチューブに入れ、両端をすずはくとシリコンコンパウンドで封じ、乾燥器内で硬化させたものである。

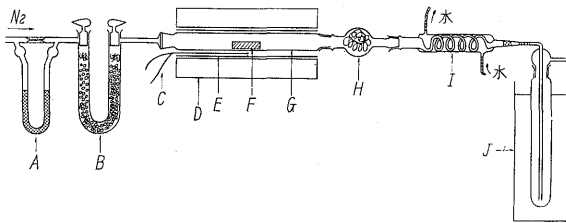
第1表 配合および硬化条件  
Table 1. Mixing composition and curing condition

硬化剤	樹脂 100 に対する配合割合 (重量部)	硬化条件
PA	60	130°C 2 hrs + 150°C 10 hrs
THPA	80	80°C 2 hrs + 150°C 4 hrs
EMTHPA	80	80°C 1 hr + 150°C 4 hrs
HET	100	100°C 1 hr + 200°C 1 hr
HHPA	80	80°C 2 hrs + 150°C 4 hrs
DDSA	130	100°C 6 hrs
PMDA	31	120°C 3 hrs + 220°C 20 hrs

### 2. 加熱分解法

硬化させた樹脂を細目の平やすりの上でこすって粉末とし、さらに 200 メッシュのふるいでふるって試料とした。試料の熱分解装置は第1図のとおりであり、きわめて簡単なものである。試料約 2g を炉中のガラス管に入れ、管の一方から高純度窒素を流速 32 cc/min で流し、炉温を常温から 450°C まで 2°C/min の速度で昇温して

\* 中央研究所



- A: 流量計
- B: 乾燥管 (シリカゲル)
- C: 熱電対
- D: 電気炉
- E: 磁製管
- F: 試料
- G: 硬質ガラス管
- H: 空冷トラップ(ガラスウール入)
- I: 水冷トラップ
- J: ドライアイス冷却トラップ

第1図 熱分解装置  
Fig. 1. Equipment of pyrolysis

熱分解を行ない、分解生成物を4区分〔(I) 常温~300℃, (II) 300~350℃, (III) 350~400℃, (IV) 400~450℃〕に分取した。トラップとしては、空冷トラップ、水冷トラップ、ドライアイス冷却トラップの3個をもうけたが今回は空冷トラップにおさえられた、液状および結晶状の物質のみについて、アセトンで洗い出して、アセトンをとばした後、KBr dish 法または sandwich 法で、赤外線吸収スペクトルを測定した。なお水冷トラップとドライアイス冷却トラップにおさえられた留分は微量であり、この検討については省略した。

第2表 酸無水物硬化エポキシ樹脂熱分解物の性状  
Table 2. Properties of pyrolyzates of acid anhydride cured epoxy resins

		ス ペ ク ト ル 番 号			
		I	II	III	IV
	乾留温度	常温~300℃	300~350℃	350~400℃	400~450℃
PA 硬化樹脂	留分の性状	針状の結晶	針状結晶+黄色液体	細かい結晶+黄色液体	黄色液体
	IR測定方法*	K	K	K	K
THPA 硬化樹脂	留分の性状	白い結晶	桃色液体	桃色液体+茶褐色液体	茶褐色液体
	IR測定方法	K	S	S	S
EMTHPA 硬化樹脂	留分の性状	白い結晶	黄色液体	黄色液体	黄色液体
	IR測定方法	K	S	S	S
HET 硬化樹脂	留分の性状	白い結晶	赤紫色液体	赤紫色液体+茶褐色液体	黄褐色液体
	IR測定方法	K	S	S	S
HHPA 硬化樹脂	留分の性状	無色の液体	黄色液体	黄色液体	黄褐色液体
	IR測定方法	S	S	S	S
DDSA 硬化樹脂	留分の性状	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄褐色液体
	IR測定方法	S	S	S	S
PMDA 硬化樹脂	留分の性状	黄褐色固体	褐色固体	黄褐色液体(a)+白色固体(b)	黄褐色液体(a)+白色固体(b)
	IR測定方法	K	K	a(S), b(K)	a(S), b(K)

\* K: KBr disk 法      S: sandwich 法

### 3. 測 定 器

Perkin Elmer 21形 赤外線分光分析器

Na Cl プリズム使用

測定波数 650~4,000cm<sup>-1</sup>

## II. 実 験 結 果

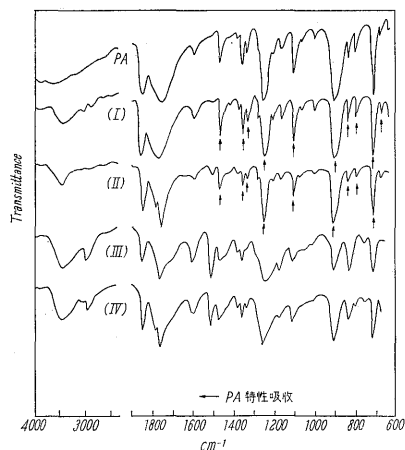
トラップにおさえられた留分の性質および測定方法は第2表のとおりで、その各スペクトルを硬化剤ごとにまとめて、硬化剤のスペクトルとともに、第2図から第8図までに示した。スペクトルの中に示した矢印により、硬化に用いた硬化剤が判定できることを示している。

### 1. PA 硬化樹脂

第2図の留分 (I), (II) はスペクトルからみて、ほとんどが無水フタル酸であると考えられ、非常にはっきりと判定できる。熱硬化性樹脂の中でも、フタル酸を配合されているポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂の場合も、熱分解により PA を多量に生成するが、全留分を比較することにより容易に判別することができる。

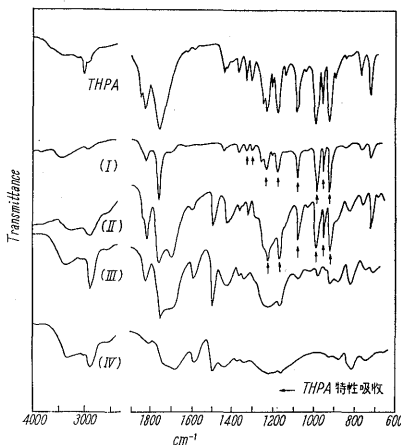
### 2. THPA 硬化樹脂

第3図の留分 (I) はスペクトルからみてほとんどが



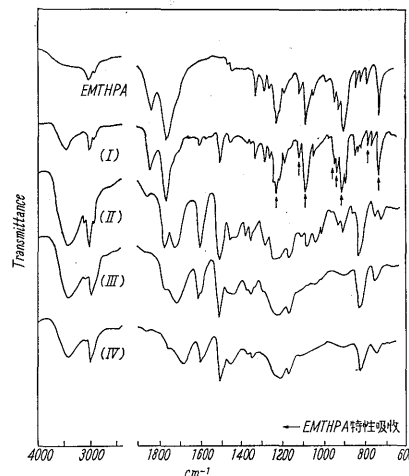
第2図 PA および PA 硬化樹脂乾留物のスペクトル

Fig. 2. Spectra of PA and pyrolyzates of PA-cured resin



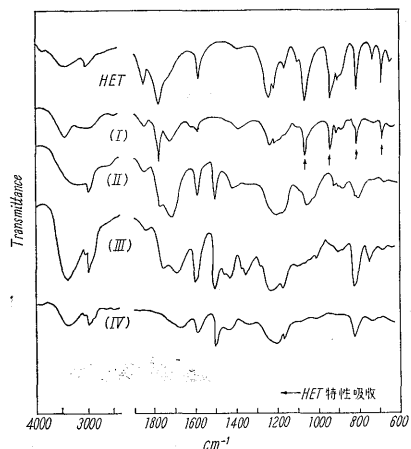
第3図 THPA および THPA 硬化樹脂乾留物のスペクトル

Fig. 3. Spectra of THPA and pyrolyzates of THPA-cured resin



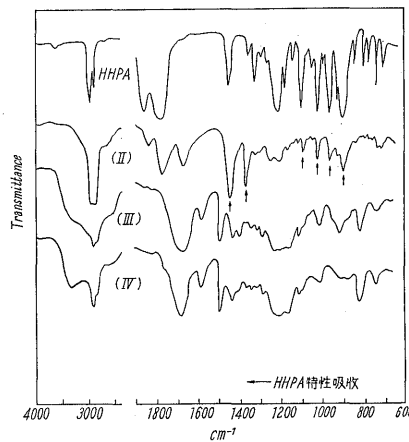
第4図 EMTHPA および EMTHPA 硬化樹脂乾留物のスペクトル

Fig. 4. Spectra of EMTHPA and pyrolyzates of EMTHPA-cured resin



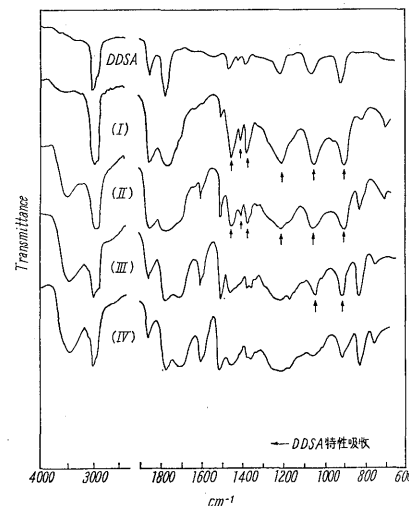
第5図 HET および HET 硬化樹脂乾留物のスペクトル

Fig. 5. Spectra of HET and pyrolyzates of HET-cured resin



第6図 HHPA および HHPA 硬化樹脂乾留物のスペクトル

Fig. 6. Spectra of HHPA and pyrolyzates of HHPA-cured resin



第7図 DDSA および DDSA 硬化樹脂乾留物のスペクトル

Fig. 7. Spectra of DDSA and pyrolyzates of DDSA-cured resin

THPA であると考えられるが、留分 (II) にも THPA の存在が認められる。

### 3. EMTHPA 硬化樹脂

第4図の留分 (I) はスペクトルからみて、主体は EMTHPA であると考えられるが、留分 (II) となると EMTHPA の存在は、ほとんど認められない。留分 (II) より熱分解温度が高くなるにつれて、留分 (II) で  $1,725\text{ cm}^{-1}$  に出ているカルボニル基の吸収位置が、だんだんと波数の低い方にずれているのが特徴的であり、この留分の 2,4-dinitrophenylhydrazine による、定性反応結果をも併せ考えると、ある種のケトンあるいはアルデヒドの生成が推定される。

### 4. HET 硬化樹脂

第5図の留分 (I) はスペクトルからみて、HET が主成分であると考えられる。カルボニル基の吸収位置のずれてゆく現象は、EMTHPA 硬化樹脂の場合と同じようにみられる。

### 5. HHPA 硬化樹脂

第6図の留分 (I) は量が非常に少なく、満足なスペクトルが得られなかったので省略した。留分 (II) にはスペクトルからみて、少量の HHPA の存在が推定されるが、さらに  $2,800, 1,450, 1,380\text{ cm}^{-1}$  の強い吸収がみられ、一部の HHPA のシクロヘキサン環が開環し、aliphatic chain をもった物質が、生成していることがわ

かる。

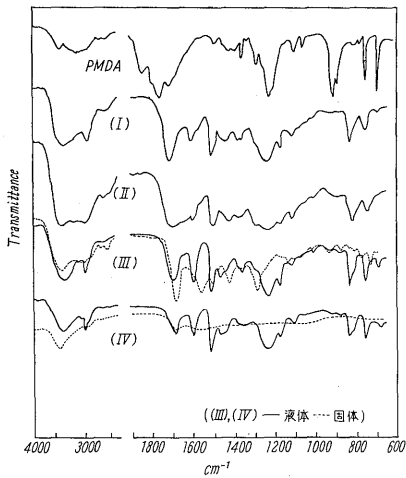
### 6. DDSA 硬化樹脂

第7図の留分(I)はスペクトルからみて、ほとんどがDDSAであると考えられるが、留分(II)も主成分はDDSAであると推定される。

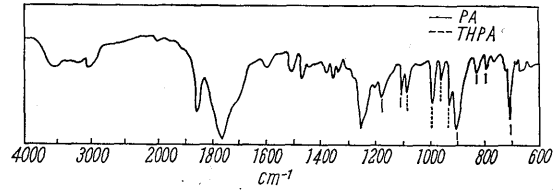
### 7. PMDA 硬化樹脂

第8図の今までに述べた試料では、留分(I)か(II)に必ず使用した硬化剤が、もとの酸無水物の形で姿を現わしていたが、この場合には全然かかる現象がみられず、逆にこの現象に着目して、硬化剤の判定が可能だといえる。留分(III)は注意して固体と液体にわけて、スペクトルを測定すると、特徴的なカーブが得られ、この詳細な内容は未だ明らかではないが、これも定性判定の一助となるものである。

以上各種の酸無水物によって硬化した樹脂の、常温～350℃までの加熱分解物の赤外線吸収スペクトルを調べれば、硬化剤として使用した酸無水物の種類を判定できることがわかったが、エポキシ樹脂の用途によっては、



第8図 PMDA および PMDA 硬化樹脂乾留物のスペクトル  
Fig. 8. Spectra of PMDA and pyrolyzates of PMDA-cured resin



第9図 某社製硬化エポキシ樹脂熱分解物のスペクトル  
Fig. 9. Spectra of pyrolyzate of cured epoxy resin of some company

2種以上の硬化剤を混合して使用する場合も少なくない。

しかしながらかかる場合においても、本分析法を適用することにより、硬化剤の推定は可能であり、一例として第9図に、某社の注形品に対して本法を適用した場合の、常温～300℃の留分のスペクトルをあげてみた。PAのスペクトル(第2図)とTHPAのスペクトル(第3図)を参照すると、PAとTHPAの存在をはっきりと確認することができる。

### III. む す び

硬化した酸無水物硬化形エポキシ樹脂の硬化剤を判定するには、硬化樹脂を試験管に入れてバーナで加熱し、留出する熱分解物を赤外線分光分析にかけるだけでも、ある程度の推定は可能であるが、より正確な確認を行なうためには、本法で述べたように加熱分解物を分取し、赤外線分光分析にかける方法はきわめて有効である。PA硬化の場合にはポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂との判別のために、400℃まで留分を検討した方が良いが、他の硬化剤を使用した場合には、350℃まで実験すれば充分であり、簡単で正確な判定方法といえよう。

#### 参考文献

- (1) D.L. Harms : Anal. Chem. 25 1140 (1953)



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。