

JAERI - M
87-185

エポキシ樹脂の発光挙動と耐放射線性

1987年11月

河西 俊一・宇田川 昂・萩原 幸

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷機

エポキシ樹脂の発光挙動と耐放射線性

日本原子力研究所高崎研究所開発部

河西 俊一・宇田川 昂・萩原 幸⁺

(1987年10月16日受理)

エポキシ樹脂の耐放射線性の機構を明らかにするために、4種の芳香族アミン (ϕ_N) で硬化されたビスフェノールA型エポキシ樹脂に生成するエネルギートラップサイトの役割を、脂肪族アミン (DETA) 硬化エポキシの場合と比較して発光挙動を通じて研究した。DETAで硬化したエポキシ樹脂系では、エポキシ樹脂のビスフェノールA単位 (BA) の励起状態からの発光と電荷移動化合物の発光が観測された。これに対し、芳香族アミンで硬化したものでは ϕ_N の発光が観測された。その励起スペクトルはBAの励起スペクトルのピークと ϕ_N の励起スペクトルのピークとから成っていることから、BAと ϕ_N の両方の励起によって ϕ_N の励起状態が生成することを示している。すなわちBAの励起エネルギーは ϕ_N の励起状態へ移動している。 ϕ_N バンドの発光強度はBAの発光の20~100倍であった。これらの結果は、芳香族アミンで硬化されたエポキシ樹脂では、放射線エネルギーは効率よく ϕ_N の励起状態から光として放出されていることを示している。以上の事実から、芳香族アミン硬化剤は、エネルギー移動助剤として働くことによってエポキシ樹脂の耐放射線性を増大する働きをしていることが結論できた。

OPTICAL EMISSION BEHAVIOR AND RADIATION RESISTANCE
OF EPOXY RESINS

Shunichi KAWANISHI, Akira UDAGAWA and Miyuki HAGIWARA⁺

Department of Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received October 16, 1987)

To make clear a mechanism of radiation resistance of epoxy resin systems, a role of energy trapping site induced in bisphenol A type epoxy resins cured with 4 kinds of aromatic amines (ϕ_N) was studied in comparison with the case of aliphatic amine curing system through a measurement of optical emission. In the system of the epoxy resin cured with DETA, the optical emission from an excited state of bisphenol A unit of epoxy resin and a charge transfer complex was observed. On the other hand, the optical emission from ϕ_N was observed in the aromatic amine curing system. Their excitation spectrum consists of peaks of absorption spectrum of BA and those of ϕ_N , showing that the excited state of ϕ_N is formed through the excitation of both BA and ϕ_N . Therefore, the excited energy of BA transfers to the excited state of ϕ_N . Emission intensity of ϕ_N band was 20 ~ 100 times as large as that of BA. These results indicate that the radiation energy is effectively released as an optical emission from excited state of ϕ_N in the epoxy resin when cured with aromatic amine. It can be concluded from the above results that aromatic amine hardeners contribute to enhancement of the radiation resistance of epoxy resin by acting as an energy transfer agent.

Keywords: Optical Emission, Excited State, Fluorescence, Radiation Resistance, Energy Transfer, Epoxy Resin

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 試 料	2
2.2 吸光度測定	3
2.3 光励起による発光測定	3
2.4 電子線励起による発光スペクトルの測定	4
3. 結果及び考察	5
3.1 吸収バンドの同定	5
3.2 溶液中での励起及び発光スペクトル	5
3.3 エポキシ樹脂での光励起発光	6
3.4 BAから芳香族アミンへのエネルギー移動	7
3.5 電子線励起による発光挙動	9
4. まとめ	10
謝 辞	10
引用文献	11

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Samples	2
2.2 Optical absorption measurements	3
2.3 Optical emission measurements excited by light	3
2.4 Optical emission measurements by electron beam excitation	4
3. Results and discussion	5
3.1 Characterization of absorption bands	5
3.2 Excitation and emission spectra for the solution	5
3.3 Optical emission by light excitation for epoxy resin	6
3.4 Energy transfer from BA to aromatic amine	7
3.5 Optical emission behavior by electron beam excitation	9
4. Summary	10
Acknowledgement	10
Reference	11

1. 緒 言

高分子材料は電気や機械特性などにおいて、金属材料や無機材料にはない優れた性能を有している。そのため、用途は多くの分野へ拡大を続けており、単に従来の材料に代るだけでなく、高分子の使用により初めて可能となった技術も数多く現れてきている。原子力発電所を初めとする放射線環境下での使用もその一つであり、電線ケーブルの被覆材、絶縁材、さらに電極基板などに多く使われている⁽¹⁾。

なかでもエポキシ樹脂は強度が高く軽量であるなどの優れた諸特性を有し、さらに良好な加工性を持つことから、繊維強化プラスチックのマトリックスとして用いられている。こうした複合材料は、将来の核融合炉の死命を制すると言われる超電導磁石の絶縁材への使用が検討されている^(2,3)。この核融合が用超電導磁石での絶縁体の使用環境は、4.2 Kで30～50 MGyもの放射線を受けるとされている。さらにその放射線は γ 線のみでなく、最大14 MeVの高速中性子も加わったものである。そのような高放射線照射場で、4.2 Kから室温までの熱履歴をうけ、また超電導磁石の運転時には強い電磁応力を受ける。

また、人工衛星などの宇宙開発用の構造材としての使用も検討されている。これには高分子材料、または複合材料の軽量性、高強度性などの優れた特性から使用を検討され開発が進められているが、-180℃から150℃の熱サイクルを受け、さらに陽子線、電子線を初め、各種の宇宙線に曝される⁽⁴⁾。

このような高放射線照射場、極低温、強応力下といった極端条件下でのエポキシ樹脂の使用は、高分子の持つ一般的な諸特性に加えて、特に優れた耐放射線性が要求される。一般に、高分子は他の金属や無機材料に比べて耐放射線性が劣っており、上記のような極端条件下での高分子の使用を可能とするには、耐放射線性付与技術が重要な研究課題である。

高分子の耐放射線性を考える上で、高分子に吸収された放射線エネルギーの緩和挙動を知ることが不可欠である。このため、筆者らは種々の高分子に対して、光あるいは電子線によって与えられる高分子中の励起エネルギーの挙動を発光過程の測定を通じて検討している。さらにその知見から、高分子の耐放射線性との関連についての研究を行っている⁽⁵⁻⁸⁾。

発光挙動と高分子の放射線劣化との関係については、前報に詳しく記したので⁽⁸⁾、ここでは要点のみを述べる。放射線によって高分子中にはイオン化や励起状態が生成される。それから生じた反応中間体（イオン、励起分子及びその分解によって生じるラジカル）からの反応の結果として、放射線劣化が起こる^(9,10)。それゆえこのような高分子の放射線化学反応のもとになるイオンや励起状態の生成機構及び反応性を解明することは高分子の耐放射線性を知る上で重要である。発光過程はこの励起状態からの励起エネルギーの緩和過程の一つである。それゆえ、発光挙動を観測することは、系に生成する励起状態の挙動を知ることになり、ひいては励起状態からの化学反応についての知見を得ることができる。

前報では⁽⁸⁾、その研究の1つとして原子炉用電線被覆材の難燃性助剤で同時に優れた耐放射線性付与剤でもある臭素化アセナフチレン縮合体の高分子に対する放射線安定化機構の検討を、

モデル化合物を用いて、その発光挙動から検討した。その結果、芳香族化合物の添加によって、高分子中に生成するエネルギートラップサイトの準位が、系の耐放射線性に重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、そのトラップサイトへのエネルギー移動やエキシマー生成などの発光挙動に対する知見が、その放射線安定性を知る上で重要であることを報告した。

本研究では、光及び電子線励起による発光測定をエポキシ樹脂系に適用し、以下の検討を行ったものである。

まず、種々の脂肪族及び芳香族アミンで硬化したエポキシ樹脂中に生成するエネルギートラップサイトを明らかにした。次に発光強度や励起スペクトルの測定から、それらのトラップサイト間のエネルギー移動効率や発光の量子収率を求め、耐放射線性との関係を考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

表1に、用いたエポキシと硬化剤の名称および、それぞれの化学構造を示す。エポキシはビスフェノールA (BA) 型のジグリシジルエーテルビスフェノールA (DGEBA) であるエポコート1001 (油化シェルエポキシ製) を用いた。このエポキシの平均分子量は約900のプレポリマーで、エポキシ当量 (1g当量のエポキシ基を含む樹脂のg数) は450~500である。また、表1の化学構造式で、エポキシの重合度を表す指数nは2であり、エポコート1001のプレポリマーは平均3つのビスフェノールAの構造単位を持つ。

そのエポキシプレポリマーをアミンで硬化した。脂肪族アミンとしてジエチレントリアミン (DETA) を、また芳香族アミンとしては、ジアミノジフェニルメタン (DDM)、ジアミノジフェニルスルホン (DDS)、ジアミノナフタレン (DAN) 及びジアミノジフェニルエーテル (DDE) の4種を用いた。このうち、DDM及びDDSはDGEBAの硬化剤として一般によく使用されているが、DAN及びDDEは普通エポキシの硬化剤としては用いられない。この研究で、これらの芳香族アミンをエポキシの硬化剤として用いた理由は、まずDANについては、一般に高分子に対する放射線安定剤として、ベンゼン環を持つものより、ナフタレン環を含むものの方が性能がすぐれているといわれており⁽¹¹⁾、その効果を検討するためである。またDDEについては、フェニルエーテルそのものが優れた放射線安定性を示し⁽¹²⁾、そのため、ここでは芳香族環の構造の差による耐放射線性に対する効果を見るためにこの芳香族アミンを硬化剤として使用した。

これらのアミンはいずれも、関東化学製の特級試薬を用いた。またエポキシの硬化にあたっては、硬化剤以外の例えば硬化促進剤等は用いなかった。

エポキシ樹脂は以下の手順で作製した。まず、エポキシエポコート1001とその当量に相当する硬化剤と混合し、所定濃度のメチルエチルケトン (MEK) 溶液とした。それを水平に置いたセロファン紙に均一に塗布し、引き続きそれを40℃で20時間加熱し、MEKを蒸発させた。その後、恒温槽で80℃で2時間の前硬化を行い、さらに150℃で5時間の硬化を行った。

DETA、DDM及びDDSで硬化した時には、これらの硬化剤は試料樹脂中に均一に溶け込んで

いたが、DAN及びDDEによる樹脂では硬化剤の樹脂への分散が悪く一部黒い斑点となった。
試料は0.1 mm厚さのものを用いた。

2.2 吸光度測定

硬化剤である芳香族アミンと、DGEBAのモデル化合物であるビスフェノールA (BA, 和光純薬製特級試薬) の溶液での紫外、可視領域での吸光度測定を行った。用いた装置は島津紫外可視自記分光光度計UV-240である。光源には50 Wヨウ素タングステンランプと無調整重水素ランプを用い、これらは330 nmで自動的に切り換わり、170 ~ 900 nmの波長領域の吸光度の測定が可能である。吸光度は0 ~ 4の範囲で測定でき、その精度は0.002 μ sである。スペクトルのバンド幅は0.02 ~ 5 nmの範囲で可変であるが、この測定には2 nmで行った。また、ベースラインや感度の補正は自動的に行う機能を持つ。

溶媒には特級メタノール(和光純薬製)と2, 2, 4-トリメチルペンタン(イソオクタン, 関東化学製, 蛍光分析用)を用いた。これらの溶媒によって、吸光度測定が可能な波長領域は、ともに210 nmより長波長側である。BA, DDM及びDDSは、これらの溶媒によく溶解し、0.01 ~ 2 mMの溶液を試料とした。しかしながら、DDE, DANについては、これらの溶媒にはほとんど溶けず、その濃度は決定できなかった。吸光度の測定は光路長1 cmの石英セルで行った。脱気などの操作は特に行わなかった。レファレンス側には同じ1 cmセルに純粋の溶媒を入れたものを用いた。

放射線照射したエポキシ樹脂中に生成する中間体を同定する目的で、吸光度の測定を行った。測定光側に30 kGy照射した試料を、レファレンス側には未照射のエポキシ樹脂を置き、照射による吸光度の変化を求めた。試料の照射は1号加速器を用いて、空気中で行った。線量率は850 kGy/sであった。

2.3 光励起による発光測定

光励起による発光および励起スペクトルの測定には、日本分光(株)製FP-550分光光度計を使用した。この分光光度計は励起光を2系統に分け、そのうち一方を試料に照射し、他方を光増倍管に導き励起光の強度の波長依存性、光増倍管の感度の波長依存性を自動的に補正する機能を持つ。励起光に対して90度方向で発光を測定した。

励起スペクトルの測定では、発光側を特定の波長に固定し、励起波長を走査することによって、その特定波長の発光を与える励起スペクトルを得た。また発光スペクトルの測定では、励起波長を固定して発光側の分光器を走査することにより、その励起光での発光スペクトルを得た。励起及び発光スペクトルは、220 ~ 650 nmの波長域で測定した。波長の走査速度は励起側、発光側ともに50 nm/minとした。分光器の波長分解能であるバンド幅は励起側を5 nm、発光側を10 nmとした。

この装置を用いて、BAおよび各芳香族アミンの発光及び励起スペクトルの測定を行った。溶媒にはメタノール及びイソオクタンを用い、1 mM程度の溶液で、分光用の1 cm石英セルで測

定を行った。特に脱気などの処理は行わなかった。

また固体のエポキシ樹脂の励起及び発光スペクトルも測定した。この測定では、エポキシ樹脂の試料面を励起光に対し45度の方向に置き、励起光に対して直角方向での発光を測定した。

2.4 電子線励起による発光スペクトルの測定

電子励起による発光スペクトル測定装置の概念を図1に示す⁽⁵⁾。電子加速器は日本原子力研究所高崎研究所1号加速器(コッククロフト・ウォルトン型)の水平ビームを用いた。加速器からの電子線は鉛の遮蔽体によってコリメイトされ、試料面に対して45度方向に照射される。試料からの発光はさらに45度方向に置かれた石英レンズで集光されて、光ファイバーによって照射室外の分光器及び光増倍管に導かれる。この光ファイバーを用いる測定法により、高感度でかつ低ノイズの発光スペクトルが得られる。発光スペクトルは10 nmのバンド幅で測定した。また分光器の波長走査速度は50 nm/minとした。

加速器は加速電圧1 MV、電子流0.3 mAで運転した。この時の試料の吸収線量はCTAフィルム線量計で測定し⁽¹³⁾、線量率は30 Gy/s (3000 rad/s)であった。照射は空气中、室温で行った。

スペクトルは300 ~ 600 nmの波長領域で測定したが、分光器の走査は250 ~ 650 nmの間で、速度50 nm/minで行った。試料の放射線による着色の影響を除くために、走査は10回行った(その方法については後述する)。250 ~ 300 nm及び600 ~ 650 nmのデータは試料の発光とバックグラウンドのレベルの補正に用いた。

このようにして測定した発光スペクトルには、光ファイバーの透過損失の波長依存性、石英レンズなどの試料以外からの発光、及び試料の着色の影響を含んでいる。このため、次に示す補正によって真のスペクトルを得た^(5, 8)。

- ① バックグラウンドスペクトルと試料のスペクトルをそれぞれ多項式平均により平滑化する。
- ② 1 nmごとにバックグラウンドスペクトルを差し引く。
- ③ 各走査は520秒で行われる。1回の測定で得られる10回走査したスペクトルのうち、各波長での発光強度 $I(t)$ の時間依存性を

$$I(t) = a \cdot e^{-t/b} + c \quad (1)$$

t: 時間

として、 $t=0$ の時の発光強度 $I(0)$ を300 ~ 600 nmの波長領域で1 nmごとに求めた。

- ④ さらに、光ファイバーの伝送損失の波長依存性を補正した。

これらの補正処理は、分光器からのデータの取得と合せてパーソナルコンピューター(SHARP MZ-2000)で行った。

電子線励起発光の測定は、固体系でのみ行った。液体系では、溶媒が放射線によって分解し、そのため種々の活性種が生成しスペクトルの観測ができなかった。

光励起及び電子線励起発光の測定に関しては前報に詳細を述べたので参照されたい⁽⁸⁾。

3. 結果及び考察

3.1 吸収バンドの同定

図2に、DDM 0.05 mM メタノール溶液及び BA 0.1 mM メタノール溶液の吸収スペクトルの結果を示す。DDMでは吸収のピークは 206, 242, 290 nm に観測される。一方、BA の場合には、224, 277, 285 nm にピークを持つ。210 nm より短波長では、メタノールの吸収のため試料の吸収は観測されない。このため、DDM の 206 nm の吸収ピークは真の吸収バンドによるピークではない。

また、図3はイソオクタン溶液での吸収スペクトルである。この場合もやはり、210 nm 以下はイソオクタンの吸収があるため、DDM のピークは 242 及び 290 nm となり、メタノールの場合と一致する。BA の場合も、ピークの波長は一致するが、各ピークでの振動構造はよりはっきりとしてくる。

メタノールとイソオクタンの溶媒としての差は分子極性の大きさである。光励起によって生成したこれら芳香族アミンや BA の励起状態は大きな分子双極子モーメントを持つため、溶媒分子の極性によって配位や分子運動が異なる。そのため振動構造の現れ方が異なるなどの吸収スペクトルの差がでてくるものと思われる。

3.2 溶液中の励起及び発光スペクトル

図4は BA の 1 mM メタノール溶液の光励起発光の測定結果である。BA の励起スペクトル（図中 ex と表示）のピークは、250 及び 297 nm であり、これはメタノール及びイソオクタン中での吸収バンドと異なる。一方発光スペクトル（em と表示）は、250 nm または、297 nm の光で励起した時、ともに 303 nm で発光するようなピークを示す。この 303 nm の発光は BA の最低一重項励起状態からの蛍光によるものである。このことから、この BA の 303 nm の発光を BA の発光バンドと呼ぶ。

次に、図5には DDM の 2 mM メタノール溶液の発光測定の結果を示す。励起スペクトルは、270 及び 319 nm にピークを持ち、やはり吸収の結果とは異なっている。一方発光は、励起スペクトルの2つのピークである 270 および 319 nm で励起しても同じ 345 nm にピークを持ち、これが DDM の最低一重項励起状態からの蛍光である。この 345 nm の発光を DDM の発光バンドと呼ぶ。

図6には DDE の、同じく図7に DAN の光励起発光測定の結果を示す。DDE は 375 nm に、DAN は 387 nm に発光バンドを持つ。ともにその励起スペクトルは、350~360 nm と、200~300 nm に広がっている。

次に、イソオクタン溶液系での結果を示す。図8は BA の 1 mM イソオクタン溶液での光励起発光の結果である。励起スペクトルは、メタノール溶液での励起スペクトルとは異なるが、イソ

オクタン溶液での吸収スペクトルにピーク位置が一致し、形も類似している。発光バンドはメタノール溶液と同じく 303 nm に BA の最低励起状態からの発光として観測される。

図9には同じく DDM 1.61 mM のイソオクタン溶液での結果を示す。発光バンドはメタノール溶液と同じ 345 nm に観測される。励起スペクトルは形は異なるが、ピーク位置はイソオクタン溶液での吸収スペクトルと一致した。

このように、溶液系では、吸収スペクトルと励起スペクトルとは必ずしも一致しない。この原因のひとつとしては、BA や芳香族アミンの基底状態および励起状態の分子分極の大きさが考えられる。吸収スペクトルは光吸収によって生成する各励起状態の量に対応している。これに対して励起スペクトルは最低励起準位 S_1 からの発光がどの波長の吸収によっているかに依存している。BA や芳香族アミンのような分極の大きい分子では高い励起状態と S_1 の分極が大きく異なるため、必ずしもそれらの高い励起状態から同じ割合で S_1 に無輻射遷移をすることは限らない。このような理由で、励起スペクトルと吸収スペクトルとは一致しないものと思われる。

これに対して、発光スペクトルは溶媒の影響は受けなかった。BA, DDM, DDE 及び DAN に対して、その発光バンドは、303, 345, 375, 387 nm に対応する。これらはいずれもそれぞれの化合物分子の最低一重項励起状態からの蛍光である。

3.3 エポキシ樹脂での光励起発光

図10に脂肪族アミンであるジエチレントリアミン (DETA) で硬化したエポキシ樹脂 (DGEBA/DETA) での、光励起発光の結果を示す。この系では2つの発光バンドが観測された。まず、図10(a)では、発光スペクトルはピークが300 nm である。図左上にメタノール溶液での BA の励起スペクトルのピークを実線で、発光スペクトルのピークを破線で示している。これからわかるように 300 nm の発光は、BA の最低励起状態からの蛍光に対応する。しかしながら、その励起スペクトルはメタノール溶液とは一致せず、イソオクタン溶液での BA の励起スペクトルと一致した。ビスフェノール A 系のエポキシ樹脂では、光吸収や励起発光といった光化学的な観点から見ると、BA がその単位になっていることがわかる。

図10(b)のスペクトルは、溶液中では観測されなかったものである。励起スペクトルは 350 nm にピークを持っており、また、発光スペクトルは 430 nm にピークがある。発光スペクトルの幅は BA の発光スペクトルに比べて広い。

この発光を与えるバンドは、アミンと芳香族化合物の溶液系でよく観測されるエキサイプレックスと同じ起源によるものであると考えられる。すなわち、エポキシ樹脂中で、DETA のアミン基から樹脂中の近くに存在する BA の芳香環に電荷移動を起こし、芳香環の共鳴構造が安定化されたものである。固体中でアミン基と BA との距離は分布を持って固定されているため、安定化エネルギーが分布を持ち、種々の発光バンドが重なって幅広い発光スペクトルになったものと思われる。

図11には、DDM で硬化したエポキシ系 DGEBA/DDM での結果が示されている。この場合も2つのバンドが観測された。図11(a)の発光バンドはピークが350 nm でこれは DDM の最低励起状態からの発光である。励起スペクトルは 225, 250, 285 及び 328 nm にピークを持つ。図の

左上には、BA及びDDMのメタノール溶液での励起スペクトルのピーク位置を実線で、そしてその励起による発光のピークを点線で示している。DDMの励起スペクトルのうち、225、250および285nmのピークはBAの励起スペクトルである。それに対して、328nmのピークはDDMの励起に対応する。すなわち、DDMの発光である350nmの発光を与える励起スペクトルは、DDMの励起スペクトルにBAの励起スペクトルが重なったものになっている。DDMの励起バンドである328nmの光で励起すると350nmのDDMの発光が観測される。一方、BAの励起バンドである250nmの光で励起すると、BAの発光バンドである300nmの発光は観測されずに、かわりに350nmのDDMの発光が観測されるようになる。このことは、BAの励起状態からDDMの励起状態へ励起エネルギーが移動するエネルギー移動が起こっていることを示している。すなわち



のような反応が起こっている（*は励起状態を示す）。

図12に他の3種類の芳香族アミンで硬化したときの光励起発光の結果を示している。発光バンドはその波長から、いずれも芳香族アミンの最低励起状態であることがわかる。励起スペクトルはDDMの場合と同じく225、250、及び280nmのBAの励起スペクトルに、DDSで硬化した樹脂系なら340nmの、DDE硬化系なら350nmの、そしてDAN硬化系なら362nmのそれぞれの芳香族アミンの励起バンドが重なっている。このことから、これらの系でもBAから芳香族アミンへ励起エネルギー移動が起こっていることがわかる。

これから芳香族アミン硬化エポキシ樹脂系では、BAの励起スペクトルはメタノール溶液の励起スペクトルと一致する。これは、芳香族アミン硬化によって、BAのまわりの環境がメタノールのような極性溶媒中と同じようなものとなっていることを示唆しているが詳しいことは不明である。

これら芳香族アミン硬化エポキシ樹脂系では、電荷移動錯体による発光は、硬化剤である芳香族アミンの発光に隠れてほとんど観測されなかった。

図13に、30kGy照射したDGEBA/DDMの光励起発光測定の結果を示す。図13(a)はDDMの励起状態からの発光であるが、照射により新たに(b)の発光バンドが生成した。これはDDM以外のアミンによって硬化した樹脂系では観測されず、放射線照射によってDDMに生成した中間体による発光と考えられる。

この中間体を同定するために行った照射試料の吸光度測定の結果を図14に示す。このうち420nm吸収バンドはDDMラジカルに同定される^(14, 15)。図13(b)発光バンドの励起スペクトルは、このDDMラジカルの吸収スペクトルと一致する。このことから、照射によってDDM硬化樹脂系に生成する600nmをピークとする発光バンドはDDMラジカルによるものであることがわかる。

3.4 BAから芳香族アミンへのエネルギー移動

芳香族アミン (Φ_N と省略する) で硬化したエポキシ樹脂中では、光によって励起されたBAの励起状態BAから芳香族アミンの励起状態 Φ_N へ(2)式で示したようなエネルギー移動を起こす。

エポキシ樹脂での励起移動の関係を図15に示した。

BAの基底状態を S'_0 として、一重項励起状態を低い単位から $S'_1, S'_2, S'_3 \dots$ とする。光励起によって、この S'_0 から励起状態 S'_n への遷移を起こす。250 nmの光による励起は $S'_0 \rightarrow S'_2$ に相当する。 S'_2 のような高励起状態から S'_1 へは無輻射遷移を起こす。この無輻射遷移は S'_2 と S'_1 の高振動状態の波動関数の重なりにより生じ、その遷移は極めて短い時間、例えば分子の一振動する 10^{-12} s以内に起こる。また、BAの S'_1 からは発光、無輻射遷移、反応（分子の解離等）、及び3重項状態への系間交差の4つの過程により励起エネルギーを緩和する⁽¹⁶⁾。しかしながら、芳香族アミンによって硬化された樹脂系では、BAの S'_1 から芳香族アミンの最低励起状態 S_1 へエネルギー移動を起こす過程が加わる。すなわちBAの S'_1 エネルギーを緩和する過程として発光、無輻射遷移、反応、系間交差、そしてエネルギー移動があることになる。ところでこのエネルギー移動の効率（量子収率）が他の4つの過程に比べてどのくらい大ききであるかは発光強度で見積ることができる。

図10(a)のBAの発光はBAの275 nmの励起状態 S'_1 を励起して、観測したものである。一方、図11(a)のDDMの発光のうち250 nmで励起したものは、BAの S'_2 状態を励起している。先程に議論したようにそのような高励起状態からは直ちに最低励起状態 S'_1 に無輻射遷移を起こし、その収率はほぼ100%である。それゆえ、これらの励起により生成するBAの S'_1 状態の数はほぼ等しいと考えられる。しかしながら、この発光強度を比較するとBA単独の時のBAの発光強度にくらべて、DDMで硬化した系でのDDMのそれは約20倍大きくなっている。このことから以下に述べるように、BAの励起状態からDDMの励起状態へのエネルギー移動速度の大ききを見積ることができる。

光励起による S'_1 の生成量はDGEBA/DETA及びDGEBA/DDMではほぼ等しく、それを ϵ とする。これから、BA単独の時の、すなわちDETAで硬化した時のBAの発光強度 I_0 は

$$I_0 = \epsilon \cdot \phi_{f_0} \quad (3)$$

で表される。ここで ϕ_{f_0} はBAの1個の S'_1 が発光過程で緩和される割合、すなわち発光の量子収率である。

一方、芳香族アミン硬化系では、BAの S'_1 から Φ_N の S_1 への励起移動が起こるため、そのエネルギー移動速度定数を K_f とすると、 Φ_N の発光強度 I_1 は、

$$I_1 = \epsilon \cdot K_f \cdot \phi_{f_1} \quad (4)$$

となる。 ϕ_{f_1} は Φ_N の S_1 での発光量子収率である。

図10および11の結果から、DDM硬化系では、 $I_1 = 20 \cdot I_0$ であることがわかった。このことはBAとDDMの最低1重項励起状態の発光量子収率に

$$\phi_{f_0} = 1/20 \cdot K_f \cdot \phi_{f_1} \quad (5)$$

なる関係があることを示している。すなわち、この関係はBAの最低励起状態 S'_1 にトラップされた励起エネルギーは、DDMによる硬化によってBA単独で発光として放出するエネルギーの20倍を、DDMが移動してDDMの励起状態からの発光として系の外へ放出していることを示している。

このように、芳香族アミンはBAの励起状態からのエネルギー移動効率が大きき（これは移動

速度定数が大きいことに対応する), そして同時にその励起状態の発光の量子収率が大きいという特徴を持つ。すなわち, 芳香族アミンは, BA に対して非常に効率的なエネルギーアクセプター-の役割を果たしていると言える。

3.5 電子線励起による発光挙動

図16に DETA, DDS, 及び DDM で硬化したエポキシ樹脂の電子線励起による発光スペクトルを示す。

脂肪族アミンである DETA で硬化した系 DGEBA/DETA では, 300 nm の BA バンドと, 430 nm 付近の幅広い電荷移動化合物 (CT と省略する) による発光が観測される。また DGEBA/DDS 及び DGEBA/DDM ではそれぞれの芳香族アミンの励起状態からの発光が現れている。また DGEBA/DDM では, 500 nm に放射線照射によって生成した DDM のラジカルの弱い発光が観測される。これからわかるように, 電子線励起によって観測される発光スペクトルは, 光励起で観測される発光スペクトルが同時に重なって現れたものとなっている。

発光強度は, DGEBA/DETA に対して, DGEBA/DDM では約20倍, DGEBA/DDS では100倍程度となっている。放射線エネルギーの吸収は系の電子密度に比例するから, これらの3つの系ではほぼ等しいと考えてよい。その吸収された放射線エネルギーが光として外部に放出される量は, 芳香族アミン硬化系の方が20~100倍大きいことがわかる。すなわち, 放射線エネルギーのトラップサイトは脂肪族アミンで硬化した系では, BA の励起状態(それに CT 化合物の励起状態も加わっているが, 発光強度は BA バンドと同程度である)であり, そこでの発光量子収率は低く, 大部分のエネルギーは無輻射遷移によって, 系の振動状態にエネルギーを与える)や反応過程に消費されていると考えられる。そこで放出されるエネルギーの大きさは 300 nm すなわち約 4.1 eV であり, 高分子での $-C-C-$ 結合エネルギーの代表値である 3.6 eV より大きく, エポキシにとって無害とは言えない。これに対して, 芳香族アミン硬化エポキシ樹脂では, 次の二つの点で樹脂中の励起エネルギーの緩和過程が脂肪族アミン硬化系とは異なる。まず, 放射線エネルギーのトラップサイトは芳香族アミンの励起状態であり, BA の励起状態からエネルギー移動を起こしかつ発光の量子収率も大きく, 効率よく放射線エネルギーを光として放出している。またこれらのトラップサイトのエネルギー単位は DDM では 350 nm (約 3.5 eV), DDS では 380 nm (約 3.2 eV) であり, そのためこのような励起状態から放出されるエネルギーでは, 高分子の放射線化学反応は誘起されない状況になっている。すなわち系が吸収した放射線エネルギーはこのようなトラップサイトによって無害化されていると言える。

脂肪族アミンと芳香族アミン硬化のエポキシ樹脂の耐放射線性は脂肪族アミン硬化より芳香族アミン硬化の方が優れている^(14, 15, 17, 18)。その原因として, 芳香族アミン硬化のエポキシ樹脂では吸収した放射線エネルギーを 3~3.5 eV の反応を引き起こさない大きさまで緩和し, かつ効率よく光として外部に放出しているからと考えられる。

4. ま と め

脂肪族アミン及び芳香族アミン硬化エポキシ樹脂について、光及び電子線励起発光の測定を行い、エポキシ樹脂中に生成するエネルギートラップサイトの挙動と樹脂の耐放射線性に果たす役割を検討した。

まず、脂肪族アミンで硬化したエポキシ樹脂では、発光バンドとしてはBAの励起状態からの発光にアミンと芳香環による電荷移動化合物による発光が観測された。また芳香族アミンで硬化した系では、芳香族アミンの励起状態からの発光が観測された。この芳香族アミンの発光に対する励起スペクトルは、BAの吸収スペクトルに芳香族アミンの吸収バンドが重なったものであり、BAを励起するとBAの励起状態から芳香族アミンに励起エネルギー移動を起こしていることがわかった。

BA単独（すなわち脂肪族アミンで硬化したエポキシ樹脂系）の時のBAバンドの発光強度に対して、芳香族アミン硬化系では芳香族アミンは約20～100倍の発光強度を示した。このことから、BAの励起状態の発光量子収率は、芳香族アミンへのエネルギー移動速度定数と芳香族アミンの励起状態の発光量子収率の積の約20～100分の1であることがわかった。

放射線励起の場合は、脂肪族アミンではBAの励起状態からの発光と電荷移動化合物の発光が同時に観測された。また、芳香族アミン硬化系では芳香族アミンの励起状態からの発光が観測された。これらの発光バンドが放射線エネルギーのトラップサイトとしての働きをしていることが示された。

その放射線励起による発光の強度は、芳香族アミン硬化系の方がBA単独の時に比べて20～100倍大きく、芳香族アミンのトラップサイトからの発光によって、低いエネルギーでかつ効率よく系の外へ光としてエネルギーを放出する役割を果たしていることがわかった。このような芳香族アミンによるトラップサイトの生成が、芳香族アミンによって硬化されたエポキシ樹脂の耐放射線性が脂肪族アミン硬化のそれよりも優れている原因であることがわかった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたって御鞭撻と御激励をいただいた高崎研究所開発部長田村直幸氏並びに第4開発室長瀬口忠男氏に深く感謝いたします。また、有意義な議論をいただきました東京大学工学部田畑米穂教授、鷺尾方一助手並びに東京大学原子力研究総合センター田川精一助教授に深く感謝いたします。

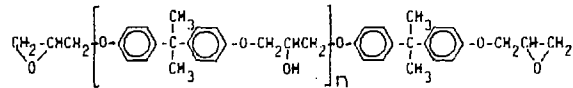
引用文献

- [1] IEEE Ste. 232, 283 - 1974, "IEEE Standard for Type Test of Class 1E Electric Cables, Field Splices and Connectors for Nuclear Power Generating Stations".
- [2] B.S. Brown : J. Nucl. Mater., 97, 1 (1981).
- [3] "INTERNATIONAL TOKAMAKU REACTOR, Phase Two A", Report of the INTOR Tokamaku Reactor Work Shop, 408 (1983), IAEA.
- [4] 伊藤好二 : 高分子, 32, 563 (1983).
- [5] S. Kawanishi and M. Hagiwara : Radiat. Phys. Chem., 27, 65 (1986).
- [6] S. Kawanishi, M. Hagiwara, Y. Katsumura, Y. Tabata and S. Tagawa : Radiat. Phys. Chem., 26, 705 (1985).
- [7] 萩原 幸, 河西俊一 : 日本ゴム協会誌, 58, 42 (1985).
- [8] S. Kawanishi and M. Hagiwara : JAERI-M 87-155 (1987).
- [9] 志田正二, 佐藤 伸「光化学と放射線化学」, (1966) 東京化学同人.
- [10] 田畑米穂「放射線化学」, (1978) 東京大学出版会
- [11] K. Wundrich : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 12, 201 (1974).
- [12] H. Nakanishi, K. Arakawa, N. Hayakawa, S. Machi, and T. Yagi : J. At. Energy Soc. JPN., 26, 718 (1987).
- [13] R. Tanaka, S. Mitomo, H. Sunaga, K. Matsuda and N. Tamura : JAERI-M 82-033 (1982).
- [14] S.G. Burnay : Radiat. Phys. Chem., 16, 389 (1980).
- [15] S.G. Burnay : Radiat. Phys. Chem., 19, 93 (1982).
- [16] J.B. Birks : "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [17] 武藤, 鳥山, 布目, 深谷, 江田, 岩崎 : 名古屋工業技術試験所報告. 33, 311 (1984).
- [18] J.T. Morgann and G.B. Stapleton : R1-75-136, (1975).

Table 1 Epoxy and aliphatic and aromatic amines as hardener.

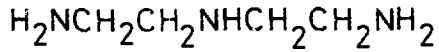
Epoxy

Diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA)

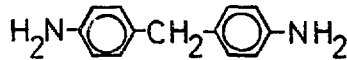


HARDENER

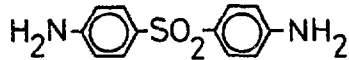
DIETHYLENETRIAMINE
(DETA)



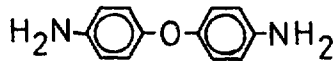
DIAMINODIPHENYL
METHANE (DDM)



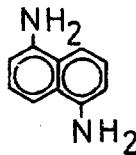
DIAMINODIPHENYL
SULFONE (DDS)



DIAMINODIPHENYL
ETHER (DDE)



DIAMINONAPHTHALENE
(DAN)



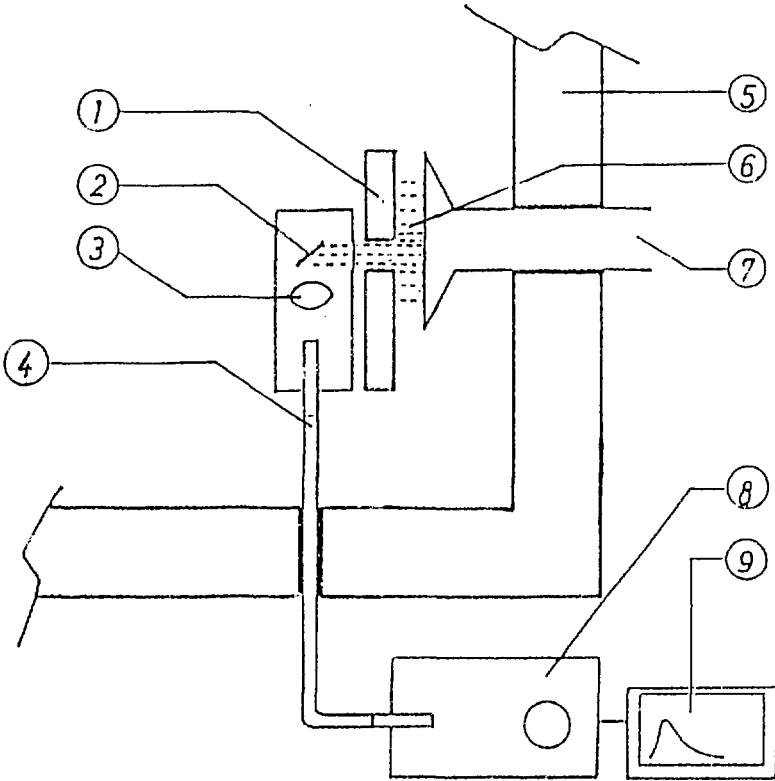


Fig. 1 Schematic diagram for measurement of electron beam excitation emission:(1)lead block;(2)sample;(3)quartz lens;(4)waveguide;(5)wall of irradiation room;(6)electron beam;(7)electron accelerator;(8) fluorophotometer;(9)recorder/calculator.

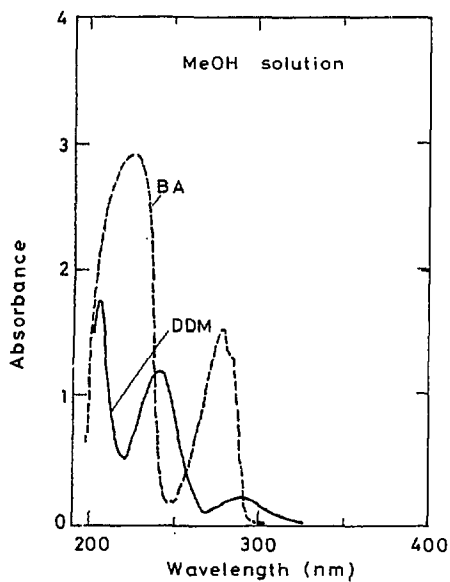


Fig. 2 UV absorption spectra of 0.05 mM solution of DDM(—) and BA(---) in MeOH.

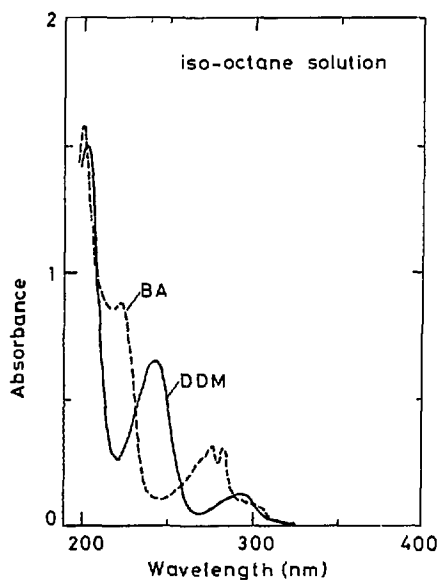


Fig. 3 UV absorption spectra of 0.1 mM solution of DDM(—) and BA(---) in iso-octane.

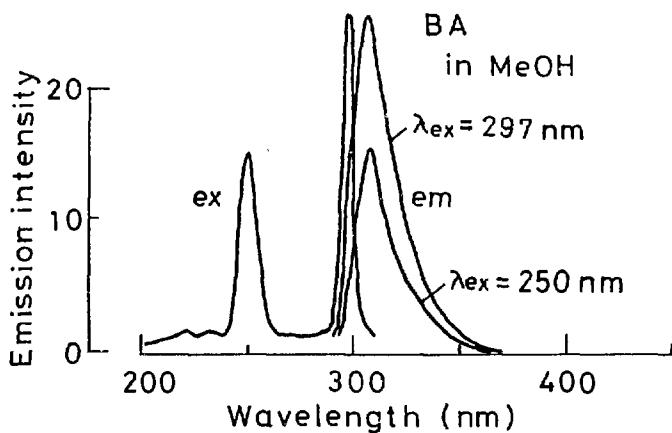


Fig. 4 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for 1 mM solution of BA in MeOH.

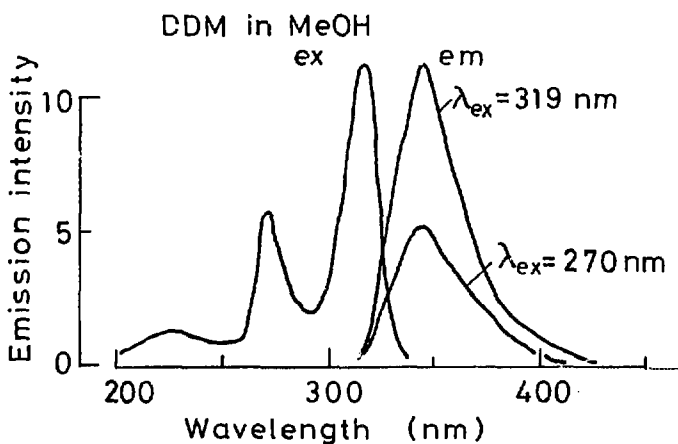


Fig. 5 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for 2 mM solution of DDM in MeOH.

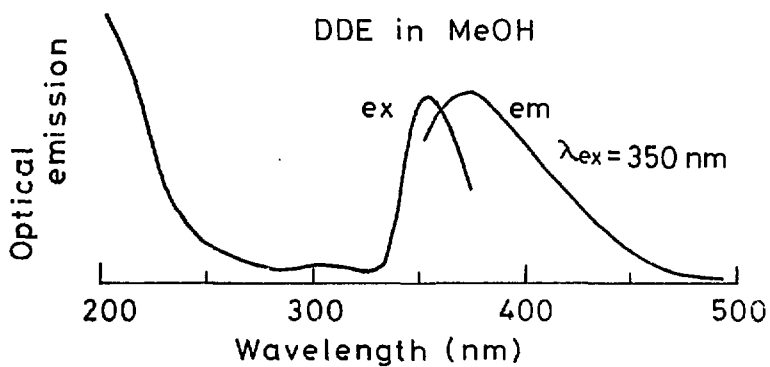


Fig. 6 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for MeOH solution of DDE.

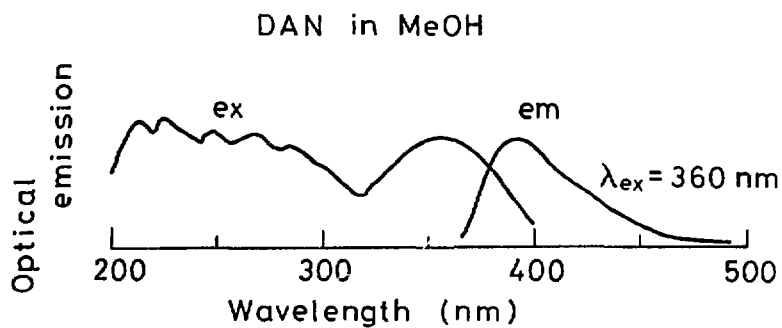


Fig. 7 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for MeOH solution of DAN.

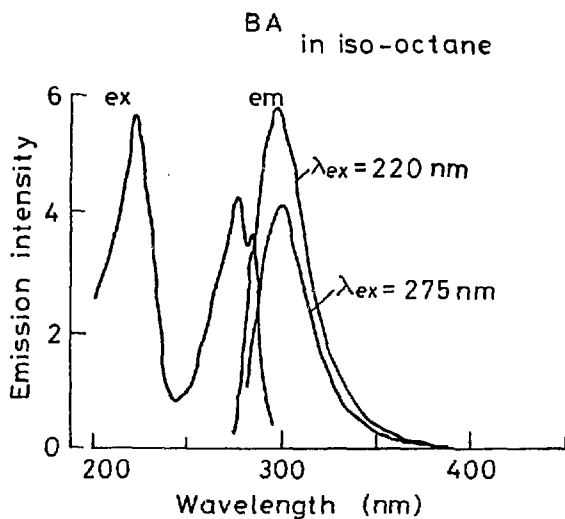


Fig. 8 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for 1 mM solution of BA in iso-octane.

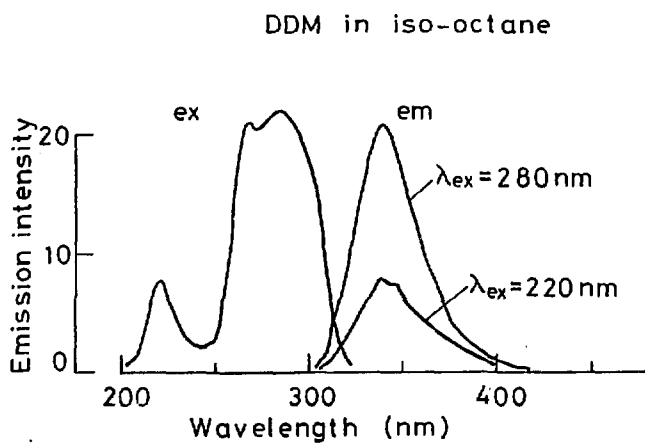


Fig. 9 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for 1.61 mM solution of DDM in iso-octane.

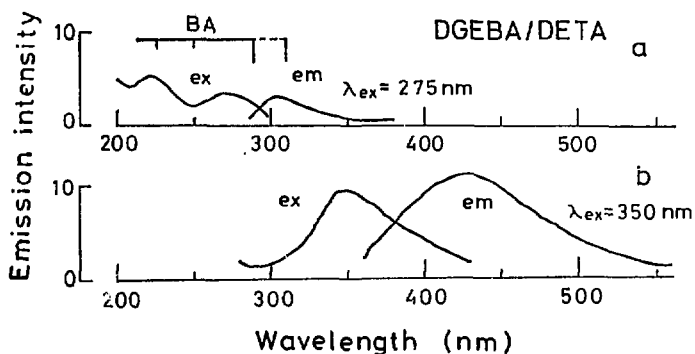


Fig. 10 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for the epoxy resin cured with DETA. Peaks of excitation and emission spectra for BA in the MeOH solution are indicated in the figure.

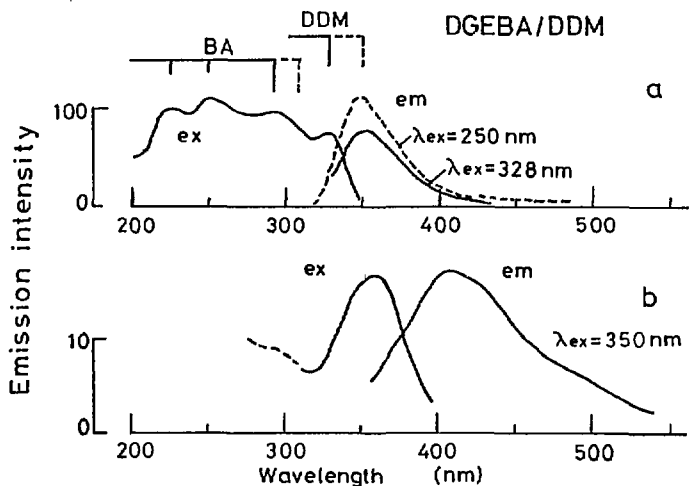


Fig. 11 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for the epoxy resin cured with DDM. Bold lines and broken lines in the upside of the figure indicate peaks of the excitation (—) and emission (---) spectra for BA and DDM in the MeOH solution.

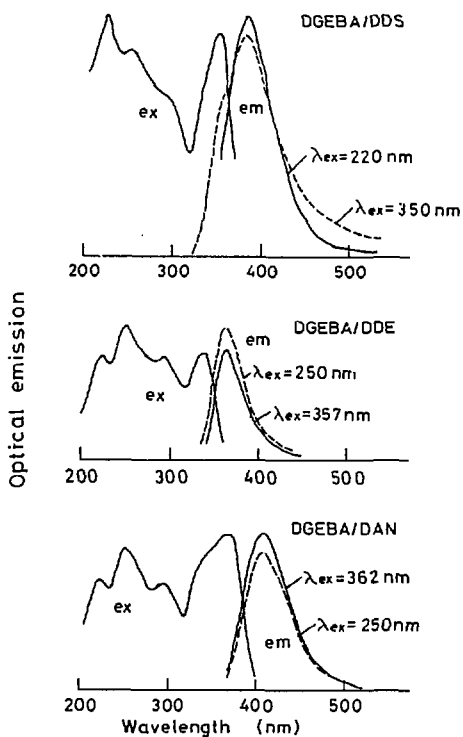


Fig. 12 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for the epoxy resins cured with DDS, DDE and DAN.

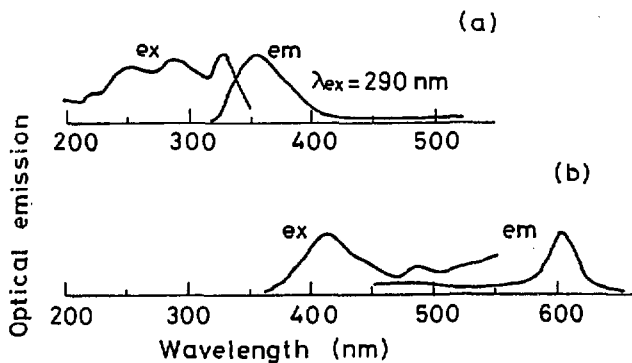


Fig. 13 Excitation (ex) and emission (em) spectra by UV light excitation for the irradiated DGEBA/DDM epoxy resin at a dose of 300 kGy.

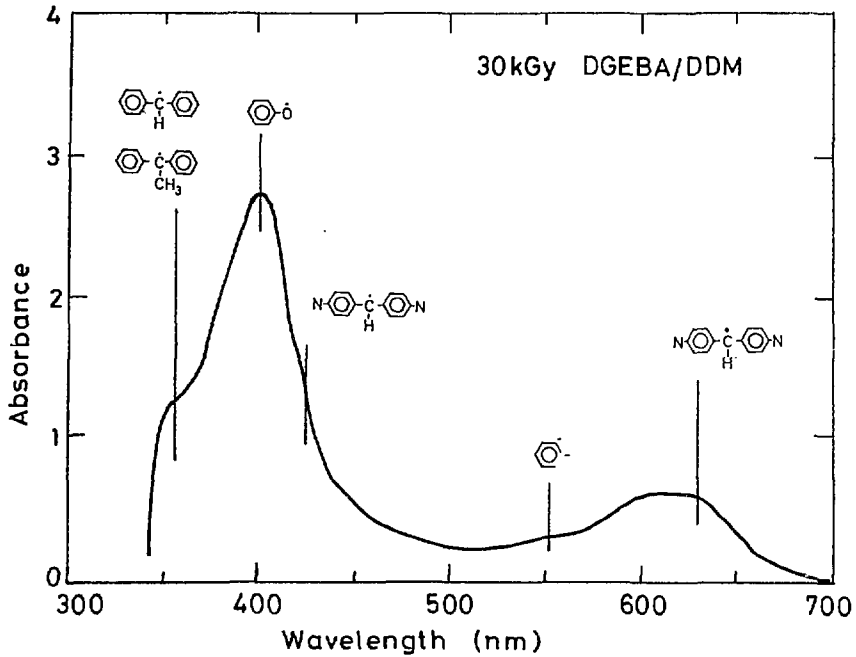


Fig. 14 UV absorption spectrum of 300 kGy irradiated DGEBA/DDM system.

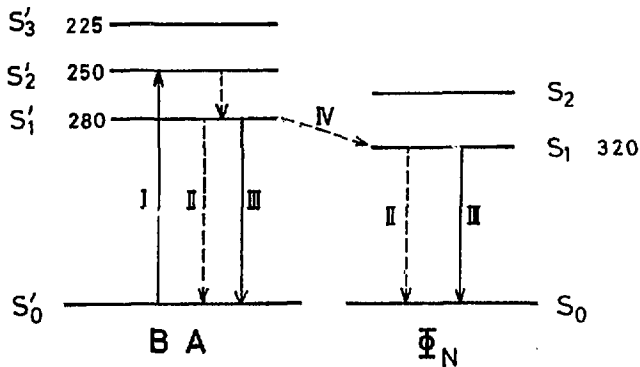


Fig. 15 Schematic views of photophysical processes in epoxy resin systems.

- I: light absorption
- II: radiationless transition
- III: fluorescence emission
- IV: energy transfer

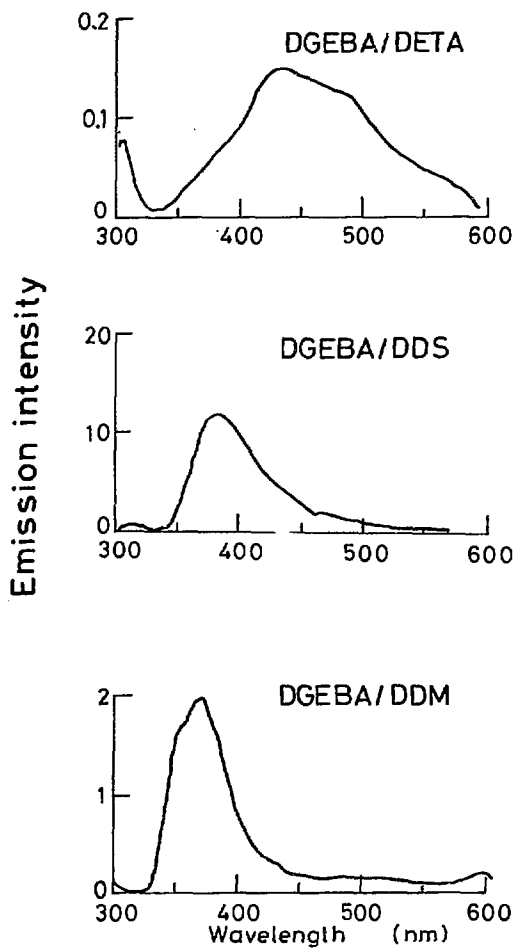


Fig. 16 Emission spectra excited by electron beam irradiation for DGEBA/DETA, DGEBA/DDS and DGEBA/DDM systems.