

分子複合による耐熱性樹脂材料の開発

工業材料科 主任研究員 市瀬 英明
佐世保工業高等専門学校技術室 里見 暢子
佐世保工業高等専門学校 特任教授 古川 信之

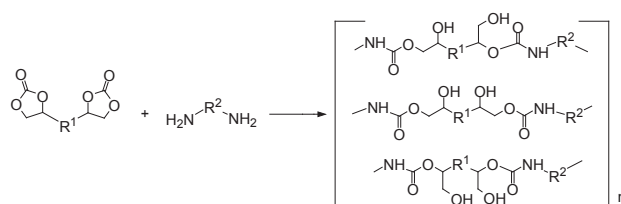
ポリヒドロキシウレタンは、側鎖に水酸基が存在することにより、ガラス転移温度の向上や基材表面への密着性、ガスバリア性の向上が期待される。とくに本県においては、産業集積度が高いシート材やライニング材等の分野において「密着性」と「耐水・防水性」を両立する合成樹脂材料として期待が高い。しかし、ポリヒドロキシウレタンは実用上の耐熱温度が十分ではないなどの課題もある。そこで、本研究では、ポリヒドロキシウレタンの耐熱性向上を目指して、分子構造のネットワーク化を検討した。すなわち、三官能型エポキシ樹脂を基材として、対応する三官能環状カーボネートを合成した。次いで、三官能環状カーボネート化合物と各種脂肪族ジアミン類との反応により、フィルム形成能を有するネットワーク型ポリヒドロキシウレタンが得られることを明らかにした。また、フィルム成形したポリヒドロキシウレタンの熱機械的特性、及び化学的耐熱性に及ぼす脂肪族鎖長の影響を検証した。

1. 緒言

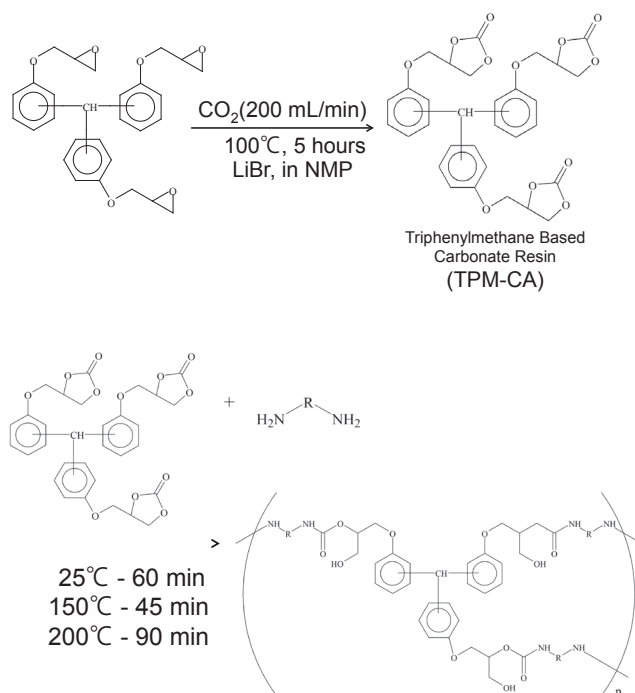
二酸化炭素(CO₂)の炭素資源としての利用法として、エポキシドとの反応が広く検討されている。すなわち、エポキシ化合物にハロゲン化アルカリ金属等を触媒として添加し、CO₂と反応させることでカルボニル基を有する五員環構造をもつ化合物、五員環カーボネートが合成できることが報告されている^{[1]-[3]}。二官能性エポキシ化合物とCO₂の反応により二官能性環状カーボネートを合成し、これをジアミンと反応させることでスキーム1のように側鎖に水酸基を有するポリウレタン、すなわちポリヒドロキシウレタン(PHU)が合成できることも報告されている^{[4]-[6]}。側鎖に水酸基が存在することにより、ガラス転移温度の向上や基材表面への密着性、ガスバリア性の向上が期待できる。とくに本県においては、産業集積が高いシート材やライニング材等の分野において「密着性」と「耐水・防水性」を両立する合成樹脂材料として期待が高い。しかし、これまで報告されてきたPHUは分子構造が直鎖のものが多いため、実用上の耐熱特性が十分ではないとの指摘もあった。

そこで本研究は、シート材、またはライニング材用ベース樹脂材料の合成検討の一環として、PHUの耐熱化を目指して、PHU分子構造のネットワーク化を検討した。すなわち、三官能型エポキシ樹脂を基材として、対応する三官能環状カーボネートを合成し、次いで、三官能環状カーボネート化合物と各種脂肪族ジ

スキーム1 PHUの合成



スキーム2 三官能型五員環カーボネート (TPM-CA) と PHU-NWP の合成



アミン類との反応により、フィルム形成能を有するネットワーク型ポリヒドロキシウレタン (PHU-NWP) が得られることを明らかにした (スキーム 2)。また、フィルム成形したポリヒドロキシウレタンの熱機械的特性、及び化学的耐熱性に及ぼす脂肪族鎖長の影響を検証したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

エポキシ樹脂としてトリフェニルメタン型エポキシ樹脂 (TPM-EP、エポキシ当量 161 g/eq.) (新日鉄住金化学(株)製) を使用した。触媒には臭化リチウム (LiBr) (キシダ化学(株)製) を使用した。溶媒には N-メチル-2-ピロリジノン (NMP) (和光純薬(株)製) を使用した。脂肪族ジアミン類にはエチレンジアミン (関東化学(株)製)、1,3-プロパンジアミン (関東化学(株)製)、1,4-ブタンジアミン (東京化成工業(株)製)、1,5-ペンタンジアミン (和光純薬(株)製)、1,6-ヘキサンジアミン (関東化学(株)製)、1,7-ヘプタンジアミン (Thermo Fisher Scientific社製)、1,8-オクタンジアミン (和光純薬(株)製)、及び m-キシリレンジアミン (関東化学(株)製) の 8 種を使用した。いずれも精製することなく市販品をそのまま使用した。

2.2 環状カーボネートの合成

攪拌翼とアーリン型冷却管を取り付けた四口セパラブルフラスコ中に TPM-EP と LiBr を 20:1 の当量比で NMP に溶解し 20 wt% 溶液とした。溶液を 100℃ に加熱し、攪拌しながら流量 200 mL/分 で CO₂ を吹き込み、反応を開始した。5 時間経過後、CO₂ の吹き込みを停止し、直ちに蒸留水 30 mL を添加した。析出物を捕集して 5 倍量の純水で洗浄後、吸引ろ過した。この洗浄操作を 2 回繰り返した。生成物を 12 時間風乾し、次いで 30℃ で 4 時間真空乾燥した。最終生成物 TPM-CA として白色固体を得た。(単離収率 92%)

2.3 フィルムの作製

ガラス反応器中に TPM-CA とヘキサンジアミンを官能基当量比 (カーボネート基当量 / アミノ基当量) が 1/1 になるように NMP に溶解し 20 wt% 溶液とした。溶液を室温に保ち、1 時間攪拌した。その後、アルミカップに反応溶液を流し込み、ホットプレートを用いて 150℃-45 min、200℃-90 min の段階的な加熱処理を行った。放冷後、アルミカップからフィルム状の重合

生成物 (PHU-NWP) を剥離して得た。その他の脂肪族ジアミンを用いた重合系についても同様の方法にて重合生成物を得た。

2.4 分析方法

【核磁気共鳴 (NMR)】核磁気共鳴装置 JNM-ECX400II (日本電子(株)製) を用いて DMSO-d₆ 溶液におけるスペクトルを得た。

【フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)】フーリエ変換赤外分光光度計 (IRTracer-100、(株)島津製作所製) を用いて ATR 法により分光スペクトルを得た。

【化学的耐熱性】示差熱重量同時測定装置 (DTG-60AH、(株)島津製作所製) により評価した。5% 重量減少温度 (Td5)、10% 重量減少温度 (Td10) を求めた。測定は窒素気流下で行い、昇温速度は 10℃/min とした。

【動的粘弾性測定】動的粘弾性測定装置 (DMS-6000、セイコーインスツルメンツ(株)製) により測定した。測定は短冊状試験片 (長さ 30 mm、幅 5 mm) を用いて周波数 1 Hz、昇温速度 3℃/min、及び印加ひずみ 0.2% の条件で実施した。損失正接 ($\tan \delta$) のピーク値をガラス転移温度とした。なお、架橋密度は動的粘弾性測定の結果から、以下の Mooney-Revlin 式を用いて算出した⁷⁾。

$$\rho = \frac{E}{3RT}$$

ここで、 ρ は架橋密度、E はゴム弾性領域の貯蔵弾性率で T_g+50℃ の温度における貯蔵弾性率 E' の値を用いた。R は気体定数、T は温度である。

3. 結果と考察

3.1 五員環カーボネート TPM-CA の合成

NMR 測定より、原料 TPM-EP におけるエポキシ構造由来のメチンプロトンの吸収ピーク (3.3 ppm) の消失、及び五員環カーボネート構造由来のメチンプロトン吸収ピーク (5.1 ppm) の発現を確認した。

FT-IR 測定より、原料 TPM-EP におけるエポキシ構造由来の吸収 (910 cm⁻¹) の消失、及び五員環カーボネート構造由来のカルボニル基の吸収 (1780 cm⁻¹) の発現を確認した。

3.2 ネットワーク型ポリヒドロキシウレタン (PHU-NWP) の熱機械的特性

PHU-NWP の動的粘弾性測定 (DMA) を行い、その

熱機械特性を評価した。その結果を図1、及び表1に示した。C2、C4、C6のPHU-NWPは70℃付近から貯蔵弾性率E'が徐々に低下し、120℃以上の温度領域でゴム弾性領域を示した。またC3、C5、C7、C8のPHU-NWPは室温から貯蔵弾性率E'の低下が始まり70℃以上でゴム弾性領域を示した。このことは、これらの材料は架橋構造が形成されていることを示している。またC3、C6を除くPHU-NWPにおいては、2か所にtanδの極大値が観測され、異なる温度領域で熱的緩和過程（低温側のtanδの極大値Tg₁、高温側のtanδの極大値Tg₂）が存在することを示している。これはPHU-NWPがネットワーク構造中にウレタン基とヒドロキシ基を有しているため、局所的に水素結合が生じた構造単位が存在し、一部のポリマー鎖はTg₁でミクロブラウン運動を開始するが、残りのポリマー鎖は水素結合によりTg₂に至るまでは運動が凍結されたままとなるために観測されたものと推測される。

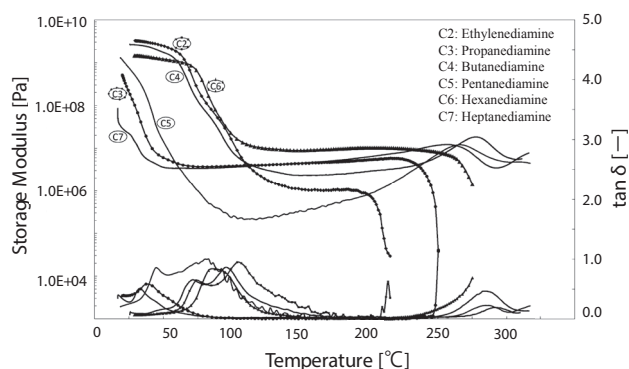


図1 PHU-NWPの動的粘弾性測定結果

表1 PHU-NWPのガラス転移温度と架橋密度

| PHU-NWP | conversion ratio(%) | Tg ₁ (°C) | Tg ₂ (°C) | ρ(m ³) |
|---------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| C2 | 70.8 | 69.1 | 103.6 | 91.7 |
| C3 | 80.1 | | 37.3 | 413.5 |
| C4 | 64.6 | 70.9 | 95.2 | 215.5 |
| C5 | 66.7 | 44.2 | 83.1 | 23.2 |
| C6 | 97.2 | | 87.6 | 853.8 |
| C7 | 97.0 | 17.2 | 32.3 | 387.4 |
| C8 | 84.9 | 20.9 | 35.9 | 481.6 |
| Xy | 92.4 | 77.7 | 98.4 | 940.0 |

また、鎖長の異なる脂肪族ジアミン類を架橋剤に用いたPHU-NWPのガラス転移温度(Tg₂)を比較すると、メチレン鎖が短いほどガラス転移温度が高くなる傾向にあった。C2は反応率が70%程度であるにもかかわらず100℃以上のガラス転移温度だった。また、C6

～C8の反応率は80%以上であるものの、ガラス転移温度は32℃～35℃程度であった。これは、メチレン鎖が長くなるに従ってPHU-NWPの自由体積が大きくなり、低温で分子運動が起こりやすくなるためであると考えられる。しかし、C3においては37.3℃となり、C4の95.4℃よりも低いガラス転移温度を示した。また、C5は83.1℃で、C6の87.6℃よりも低いガラス転移温度を示した。C7においても32.7℃で、C8の35.9℃よりも低いガラス転移温度を示した。これは、脂肪族ジアミンのメチレン鎖長が偶数か奇数かにより水素結合能が異なる、すなわち『偶奇則』がPHU-NWPにおいても影響している可能性を示唆している。また、m-キシレンジアミンを架橋剤として用いたXyは98.4℃のガラス転移温度(Tg₂)を示した。これは、剛直なフェニレン基の導入による運動性の低下、及び芳香族構造間の分子間相互作用による分子運動性の低下に起因しているものと考えられる。本研究のPHU-NWPでは、架橋密度ρとガラス転移温度Tg₂の相関関係は得られなかった。これは、上述した局所的な水素結合がガラス転移温度に大きく影響を及ぼしているためと考えられる。

3.2 ネットワーク型ポリヒドロキシウレタン(PHU-NWP)の化学的耐熱性

PHU-NWPの化学的耐熱性を評価するために、熱重量分析(TG/DTA)を行い、その結果を図2、及び表2に示した。いずれのPHU-NWPも250℃～300℃付近から重量減少が観測された。250℃以上の温度においては、ヒドロキシウレタン構造は加熱すると逆反応が進行し、カーボナートが再生されることが報告されている^{[8]–[9]}。解重合反応により架橋剤として用いたジアミン類が再生し、揮散することによるものと推定される。また、いずれのPHU-NWPにおいても300℃以上では重量減少率が大きくなった。これはネットワークを構成するウレタン結合の開裂およびC-C結合の開裂によるものであると考えられる。

さらに、加熱によるネットワーク形成過程を検討するため、C6において200℃の熱処理におけるFT-IRスペクトルの経時変化を観測した。その結果、熱処理時間の経過とともにウレタン結合由来のカルボニル基(1694 cm⁻¹～1699 cm⁻¹)以外に、尿素結合由来のカルボニル基に帰属される吸収スペクトルが1650 cm⁻¹付近に観測された。解重合反応により生成したアミン末端は、ウレタン部位と反応して尿素結合を形成するこ

とが報告されている^{[8]-[9]}。このことから、熱分解過程において、一部は尿素化合物などの低分子が生成し離脱ため 250 °C からの重量減少が起こった可能性も考えられる。

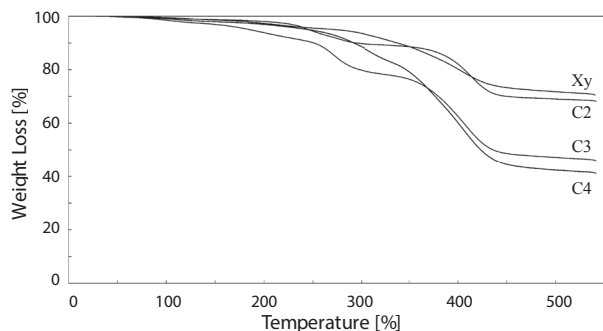


図2 PHU-NWP の熱重量分析結果

表2 PHU-NWP の化学的耐熱性

| PHU-NWP | Td ₅ (°C) | Td ₁₀ (°C) |
|---------|----------------------|-----------------------|
| C2 | 245.6 | 295.2 |
| C3 | 185.6 | 251.1 |
| C4 | 245.8 | 292.0 |
| C5 | 234.5 | 299.7 |
| C6 | 241.1 | 290.5 |
| C7 | 203.7 | 285.5 |
| C8 | 240.0 | 343.9 |
| Xy | 274.1 | 338.3 |

4. 結 言

本研究により、三官能エポキシ樹脂を原料として用いた CO₂ 付加反応により、三官能環状カーボナート化合物を高収率で合成できることが明らかとなった。また、三官能性環状カーボナート化合物とジアミン類との反応により、フィルム形成能を有するネットワークポリマー (PHU-NWP) が得られることも明らかとなった。化学的耐熱性においては、いずれの PHU-NWP も 250 °C ~ 300 °C 付近から重量減少が観測された。これは、熱による解重合反応の進行により低分子成分が揮散することに起因しているものと考えられた。また、PHU-NWP のガラス転移温度はメチレン鎖が短いほど高くなる傾向がみられた。ガラス転移温度はジアミンの構造により変化し、C2、及び Xy は今回検討した PHU-NWP では最も高い温度を示した。また、メチレン鎖長が偶数か奇数によりガラス転移温度に影響している可能性が示唆された。

PHU は分子設計の自由度が高く、またネットワーク化の進展により一層の高性能化・高機能化ができると考える。また、CO₂ の炭素資源としての利用法としてもその効果は高い。今後、シート材やライニング材としての応用を目指して、密着性や防耐水性等の実用試験を行いたい。

参考文献

- [1] N. Kihara and T. Endo, *J. Org. Chem.*, 58, 6198 (1993).
- [2] 遠藤剛, 落合文吾, *化学*, 63, 34 (2008).
- [3] 遠藤剛, 落合文吾, *日本接着学会誌*, 45, 118 (2009).
- [4] H. Tomita, F. Sanda, and T. Endo, *J. Polym. Chem. Part A: Polym. Chem.*, 39, 851 (2001).
- [5] N. Kihara, Y. Kushida, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 2173 (1996).
- [6] Y. Ochiai, Y. Satoh, and T. Endo, *Green Chem.*, 7, 765 (2005).
- [7] 金城徳幸, 尾形政次, 沼田俊一, 横山隆: *熱硬化性樹脂*, 6, 157 (1985).
- [8] 前田真也, 須藤篤, 遠藤剛: *ネットワークポリマー*, 34, 298 (2013).
- [9] 市瀬英明, 里見暢子, 古川信之, 遠藤剛: *ネットワークポリマー*, 39, 111 (2018).