

分解性熱硬化性樹脂開発のための ヘミアセタールエステル結合を有する 多官能性モノマーの合成と重合

水口 順子* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis and Polymerization of Multifunctional Monomers with Hemiacetal Ester Linkages for Degradable Thermosetting Resins

Junko MIZUGUCHI*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 29, 2013)

The reaction of methacrylic acid with vinyl ethers with an epoxy group, 4-vinylxybutyl glycidyl ether (VBGE) and cyclohexane dimethanol vinyl glycidyl ether (CHDMVG) provided two sorts of triple functional monomers with a polymerizable vinyl group, a curable epoxy group, and an acid-sensitive degradable hemiacetal linkage (GBEM and GMCHMEM, respectively). GBEM and GMCHMEM were polymerized with 2,2'-isobutyronitrile (AIBN) to give relatively high-molecular-weight soluble polymers. Poly(GBEM) and poly(GMCHMEM) were then cured through their pendant epoxy functions with amine curing agents at 100 °C for 2 h to produce the insoluble crosslinked poly(GBEM) and poly(GMCHMEM) thermosets. These cured thermosets were glassy and tough polymers and underwent degradation to give poly(methacrylic acid) and crosslinking chain residues via acid-catalyzed hydrolysis of the hemiacetal ester linkages in the polymers at room temperature.

Key Words : Multifunctional Monomer, Methacrylate, Hemiacetal Ester, Epoxy Resin, Vinyl Ether, Thermosetting Resin, Degradable Polymer

1. 緒言

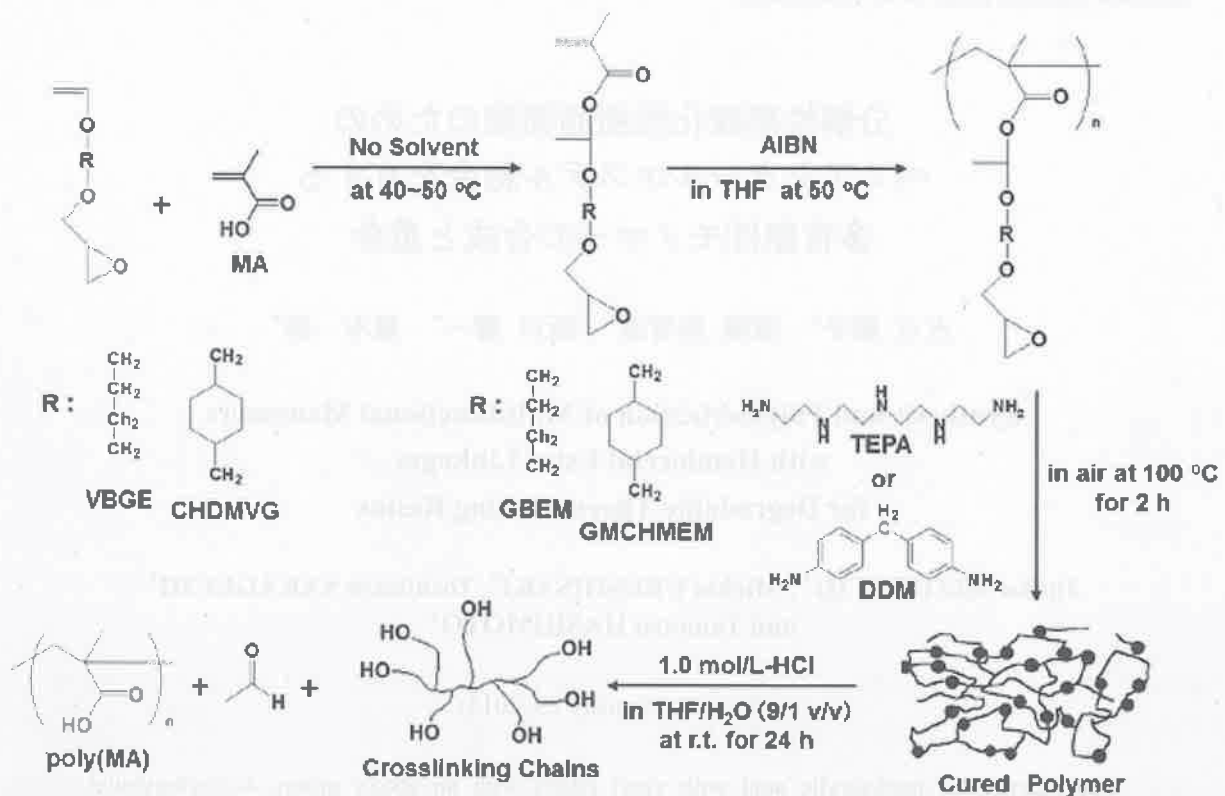
熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、エポキシ環を持つエポキシ化合物とアミンなどの硬化剤とを熱硬化させることによって合成され、高度に架橋した三次元の網目構造を有している。^{[1]-[4]}例えば、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂などの重要な応用としては、炭素繊維強化プラスチックや電子回路などの工業製品を接着するための接着剤がある。^{[1],[5]}エ

ポキシ樹脂は、高強度であり耐熱性や耐薬品性にも優れているという利点がある。^{[1],[5]}しかし、不溶、不融であるため使用後剥離除去することが困難であり、製品の再利用の妨げになっている。^[4]もし、エポキシ樹脂が使用後、特定の条件下で分解、可溶化できれば、使われた部品の回収、再利用に役立つ。さらに、分解生成物を再びエポキシ樹脂の原料に利用するケミカルリサイクルも可能になる。^{[6]-[8]}

我々は、酸の作用により分解可能なアセタール結合を有するビスフェノール-A型およびノボラック型のエポキシ樹脂を合成し、アミン硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂を合成した。^[9]その硬化物は酸の作用により分解し、分解生成物としてもとのエ

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1. Synthesis and degradation of methacrylate-type epoxy resins with hemiacetal esters.

ポキシ樹脂の原料であるビスフェノール-A とノラックを高収率で生成した。^[9]したがって、エポキシモノマー中に酸分解性の官能基を導入することにより、その硬化後も酸により分解し、分解生成物は再利用可能なことがわかった。そこで本研究では、新たな分解性エポキシ樹脂の開発のため、主鎖骨格になる重合性のメタクリル基、分解性基となるヘミアセタールエステル結合、架橋部位になるエポキシ基を有する多官能のエポキシモノマーを合成した。さらに、合成したモノマーをメタクリル基のラジカル重合によりポリマー化し、ついでアミン硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂を合成し、その性質を検討した。そして、酸的作用により、ヘミアセタール基のみを選択的に加水分解し、このエポキシ樹脂が分解・可溶化・リサイクル可能かどうか検討した。

2. 実験

2.1 試薬

丸善石油化学製4-ビニロキシブチルグリシジルエーテル(VBGE)は、水素化カルシウム上で減圧蒸留し(64 °C/0.3 mmHg)、褐色アンプル管に入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。丸善石油化学製シクロヘキサジメタノールビニルグリシジルエーテル(CHDMVG)は、そのまま使用した。メタクリル酸

(MA) (和光, 特級)は、4-*tert*-ブチルカテコール存在下で減圧蒸留し(61 °C/13 mmHg)、褐色アンプル管に入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。テトラヒドロフラン(純正化学, 一級)は、モレキュラーシーブスで一晩乾燥させ、水素化リチウムアルミニウム上で2回蒸留し、褐色アンプル管に入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は、エタノールで再結晶をして使用した。その他の試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 モノマー合成

三方コックをつけた50 mLナスフラスコ中に窒素置換を行いながら、4-ビニロキシブチルグリシジルエーテル(VBGE)10 mL(0.058 mol)とメタクリル酸(MA)7.4 mL(0.087 mol)を入れ、その溶液をかくはんしながら無溶媒、無触媒で50 °C、66時間反応させた([VBGE]₀:[MA]₀=1:1.5)。同様に、シクロヘキサジメタノールビニルグリシジルエーテル(CHDMVG)10 mL(0.044 mol)とメタクリル酸(MA)5.6 mL(0.066 mol)を入れ、その溶液をかくはんしながら無溶媒、無触媒で40 °C、68時間反応させた([CHDMVG]₀:[MA]₀=1:1.5)。それらの反応物を塩化メチレンに溶かし、1.0 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で3回洗浄し、未反応のMAを除去した。その後、水で洗液が中性になるまで洗浄した。洗浄

後、有機層に塩化カルシウムを入れ、2時間置いて乾燥させた。その後塩化カルシウムを取り除き、エバポレーションで塩化メチレンを留去した。得られた GBEM と GMCHMEM を真空乾燥し、褐色アンブル管に入れ、冷蔵庫で保存した。GBEM の収量は 13.38 g (収率 89%)、GMCHMEM の収量は 10.63 g (収率 77%) であった。

2.3 重合

重合管はガラスを用いて作成した。重合管は一晩強アルカリ洗浄液に浸した後、水蒸気洗浄を2時間行い、よく乾燥させた後使用した。必要量の AIBN、GBEM または GMCHMEM、THF をメスフラスコに入れて溶液を調製し、その溶液を重合管に入れた。その後真空ラインに接続し、凍結-脱気-解凍サイクルを3回行い、重合管を熔封した。重合はあらかじめ温めておいた 50 °C のオイルバスに重合管を全て浸すことで開始した。重合の停止は重合管を氷水で急冷して行った。反応溶液をメタノールに注ぎ、ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーはその THF 溶液をメタノールに注いで再沈殿させることにより精製した。

2.4 硬化反応

テフロンシート上に少量の THF に溶かしたポリ(GBEM) 溶液をキャストした。そこにテトラエチレンペンタアミン(TEPA)あるいはジアミノジフェニルメタン(DDM)を[エポキシ基]₀: [アミノ基 (-NH₂ + -NH-) の水素]₀ = 1:1 になるように加え、スパチュラでよく混ぜ合わせた。その後真空下で溶媒を除去し、その上にテフロンシートを重ね、さらに二枚の鉄板にはさみ、100 °C に温めたホットプレス機に入れて2時間反応させた。同様の方法を用いて、ポリ(GMCHMEM)も硬化させた。

2.5 分解反応

硬化させた樹脂を 1.0 mol/L の濃度の塩化水素を含む THF と水の混合溶媒中(THF/H₂O = 9/1 (v/v))、室温で24時間かくはんした。反応後の生成物は、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、その後真空乾燥して回収した。

2.6 測定

核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定は、核磁気共鳴測定装置に日本電子製 LA-500 FT-NMR を使用した。内部標準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒に重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-*d*₆)と重水素化クロロホルム(CDCl₃-*d*)を用いて、室温で ¹H NMR

スペクトルを測定した。ポリマーの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作成した検量線を基に数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)と多分散度(M_w/M_n)を求めた。GPC本体に島津製作所製 LC-10AD、示差屈折計(RI)に島津製作所製 RID-6A、ポリスチレンゲルプレカラムに昭和電工製 Shodex A-800P、ポリスチレンカラムに昭和電工製 Shodex A-80M を2本、Shodex KF-802.5 を1本直列に接続して使用した。カラム温度は室温、溶媒に THF を用い、流速 1.0 mL/min で測定した。赤外吸収スペクトル(IR)測定は、Nicolet MAGNA IR-560 を用いて行った。熱分解温度(T_d)は、熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)により検討した。本体には、リガク製 TG-DTA 8078G1 を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で昇温速度 10 °C/min の条件で測定した。熱分解温度(T_d)は、5%重量損失時の温度とした。ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定(DSC)により検討した。本体には、リガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。ポリ(GBEM)とポリ(GMCHMEM)は、室温から昇温速度 10 °C/min で 100 °C にした後、昇温、降温速度 5 °C/min で -100 °C から 100 °C の範囲で測定した。それらの硬化物は、室温から昇温速度 10 °C/min で 120 °C にした後、昇温、降温速度 5 °C/min で 0 °C から 120 °C の範囲で測定した。

3. 結果と考察

3.1 モノマー合成と重合

GBEM は過去に合成例があるが、^[10] GMCHMEM は新規物質である。得られた GBEM と GMCHMEM の ¹H NMR スペクトルを Figure 1 と 2 に示す。両モノマーの構造に基づく各ピークが所定の強度で観測され、純度よく合成できたことがわかった。

こうして合成した二種類のモノマーのラジカル重合を THF 溶媒中、50 °C で、開始剤に AIBN を用いて行った。それぞれの重合条件と結果を Table 1 に示す。得られたポリマーは、溶媒に可溶性で数平均分子量が 10 万以上の高分子量体であった。開始剤濃度を低くすることで、分子量を高くすることができ、分子量の規制も可能であった。こうして得られた各ポリマーの ¹H NMR スペクトルを Figure 1 と 2 に示す。側鎖のエポキシ環や主鎖のピークの他にヘミアセタールエステルの水素のピーク d がはっきりと見

Table 1. Radical Polymerization of Multifunctional Monomers GBEM and GMCHMEM

| Monomer | [AIBN] ₀ (mM) | Time (h) | Conversion (%) | $M_n^a)$ | $M_w^a)$ | $M_w/M_n^a)$ |
|-----------------------|--------------------------|----------|----------------|----------|----------|--------------|
| GBEM ^{b)} | 8 | 3 | 16 | 171000 | 396000 | 2.3 |
| GBEM ^{b)} | 8 | 5 | 29 | 183000 | 473000 | 2.6 |
| GMCHMEM ^{c)} | 5 | 3 | 27 | 168000 | 426000 | 2.5 |
| GMCHMEM ^{c)} | 5 | 5 | 34 | 158000 | 417000 | 2.6 |

^{a)} Measured by GPC, polystyrene calibration.

^{b)} At 50 °C in THF : [GBEM]₀ = 1.0 M, GBEM : AIBN = 200 : 1.

^{c)} At 50 °C in THF : [GMCHMEM]₀ = 1.0 M, GMCHMEM : AIBN = 200 : 1.

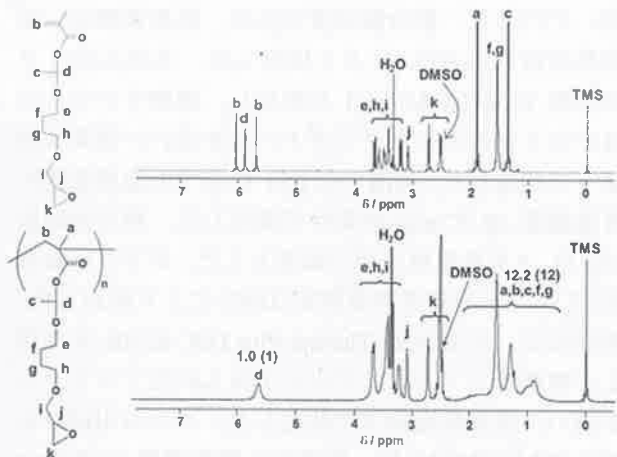


Figure 1. ¹H NMR Spectrum of GBEM and poly(GBEM). The reaction conditions for the synthesis of GBEM: [VBGE]₀ : [MA]₀ = 1 : 1.5, at 50 °C for 66 h. The reaction conditions for the synthesis of poly(GBEM): at 50 °C in THF; [GBEM]₀ = 1.0 M; GBEM:AIBN=200:1; M_n = 119000, M_w = 414000, M_w/M_n = 2.8.

られる。この d のピークと主鎖などの一連の高磁場側のピークの強度比がポリ(GBEM)が 1 : 12.2, ポリ(GMCHMEM)が 1 : 19.4 となり, これらの構造から計算される強度比 (1 : 12 と 1 : 18, Figure 1 と 2 中のカッコ内に示す) にほぼ一致し, 目的のポリマーを合成できた。

3.2 硬化反応

ポリ(GBEM)とポリ(GMCHMEM)は二種類の硬化剤 TEPA と DDM によって, それぞれシート状の成形体に固まり, あらゆる溶媒に不溶となった。このことより, 得られた 4 種類の硬化物は, アミンの活性水素とエポキシ基が架橋反応して網目構造を持つポリマーであると考えられる。また, IR スペクトル測定により両硬化物の構造を解析し, 硬化前のポリマーと比較した。Figure 3 に示すように, 硬化後

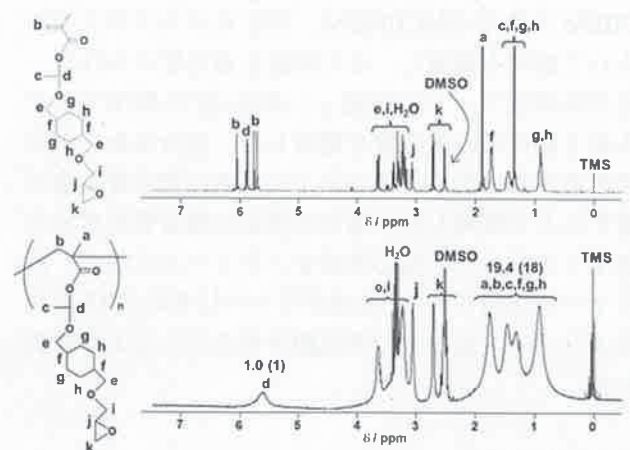


Figure 2. ¹H NMR Spectrum of GMCHMEM and poly(GMCHMEM). The reaction conditions for the synthesis of GMCHMEM: [CHDMVGE]₀ : [MA]₀ = 1 : 1.5, at 40 °C for 68 h. The reaction conditions for the synthesis of poly(GMCHMEM): at 50 °C in THF; [GMCHMEM]₀ = 1.0 M; GMCHMEM : AIBN = 200 : 1; M_n = 168000, M_w = 426000, M_w/M_n = 2.5.

のポリマーには, 硬化前のポリマーには見られなかった 3400 cm^{-1} 付近に見られるアミンの活性水素とエポキシ基が反応して生成するヒドロキシ基による吸収と, 900 cm^{-1} 付近に見られる未反応のエポキシ基による吸収などが観測された。未反応のエポキシ基の吸収が見られたのは, 熱硬化により架橋度が増し樹脂が固まっていくにつれて, ポリマー鎖の動きが制限され, 反応できないエポキシ基が残るためだと考えられる。

3.3 熱的性質

ポリ(GBEM)とポリ(GMCHMEM)とそれらの硬化物の熱的性質を DSC と TG-DTA により検討した。Table 2 にその結果を示す。硬化前のポリマーである Poly(GBEM) と Poly(GMCHMEM) のガラス転移温度 (T_g) は 0 °C 付近であったが, 硬化したポリマー

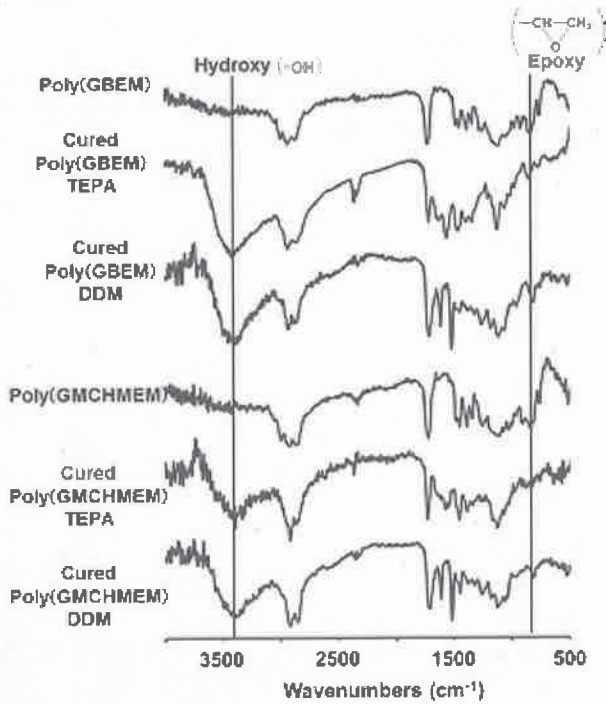


Figure 3. IR Spectrum of cured poly(GBEM): at 100 °C for 2 h with TEPA or at 100 °C for 2 h with DDM and cured poly(GMCHMEM): at 100 °C for 2 h with TEPA or at 100 °C for 2 h with DDM.

Table 2. Thermal Properties of Multifunctional Monomers, Their Polymers, and Their Cured Polymers

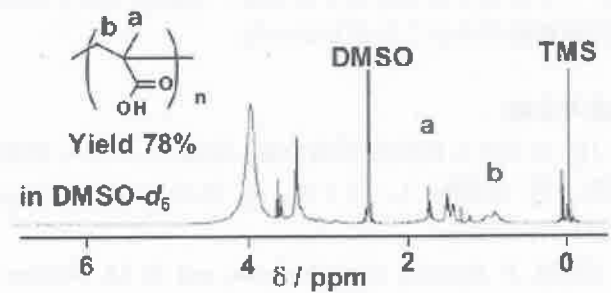
| Polymer | Curing Agent | T_g ^{a)} (°C) | T_d ^{b)} (°C) |
|---------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| GBEM | - | - | 141 |
| Poly(GBEM) | - | 0 | 176 |
| Cured Poly(GBEM) | TEPA | 64 | 184 |
| Cured Poly(GBEM) | DDM | 61 | 198 |
| GMCHMEM | - | - | 137 |
| Poly(GMCHMEM) | - | 2 | 198 |
| Cured Poly(GMCHMEM) | TEPA | 65 | 190 |
| Cured Poly(GMCHMEM) | DDM | 67 | 189 |

^{a)} Measured by DSC on second heating scan.

^{b)} Measured by TG-DTA, 5 % weight loss.

である Cured Poly(GBEM) と Cured Poly(GMCHMEM) の T_g は 65 °C 前後であり, 硬化によって約 65 °C 増加した. しかし, 側鎖の中央スペーサーがブチレン鎖であるか, シクロヘキサン環であるかは, T_g にあまり影響しなかった. 硬化前のポリ(GBEM) とポリ(GMCHMEM) の熱分解温度 (T_d) は, 176 °C と 198 °C であり, 硬化したポリ(GBEM) とポリ(GMCHMEM) の T_d は, 190 °C 前後であった. 比較的低い熱分解温度を示したのは, 最

(a) Cured Poly(GBEM) with TEPA



(b) Cured Poly(GMCHMEM) with TEPA

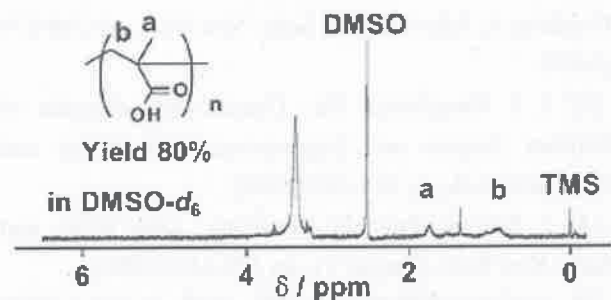


Figure 4. ¹H NMR Spectra of degradation products.

初にヘミアセタール結合が熱により分解し, 側鎖が切断されて揮発したためと考えられる. ヘミアセタール結合の熱分解は, 一般に 160~200 °C 程度で起こることがこれまでも知られている. [11],[12]

3.4 分解反応

硬化させた樹脂を THF と水の混合溶媒中, 塩化水素を作用させ, 室温, 不均一系で分解した. Figure 4(a) と (b) の分解生成物の ¹H NMR スペクトルに示すように, アセタール結合のピークが消失し, 分解生成物であるポリメタクリル酸の各ピークと側鎖であった部分のアルコールや架橋鎖であったポリアルコールのピークが見られた. したがって, ポリマー中のアセタール部分が加水分解したと考えられる. 回収されたポリ(MA)の収率は, 硬化物中に含まれていたポリ(MA)単位の含量を基に計算すると, ともに約 80%であった.

4. 結論

エポキシ基を有する側鎖にスペーサーにブチレン鎖とシクロヘキサン環を持つビニルエーテルとメタクリル酸を無触媒, 無溶媒で反応させるという簡便な方法で, 酸分解性のヘミアセタール結合を有するエポキシモノマーを合成した. これらのモノマーの重合を初めて検討し, 高分子量のエポキシ含有ポリマーを合成した. さらにこのポリマーを硬化させた

エポキシ樹脂は、酸の作用により、室温でヘミアセタール結合が加水分解する分解・可溶化可能な熱硬化性樹脂であることがわかった。

参考文献

- [1] エポキシ樹脂技術協会編: 総説 エポキシ樹脂 第1巻 基礎編 I, 第2章, pp 19-116, 第5章, pp 253-310 (2003).
- [2] M. F. Herman, G. G. Norman, and B. M. Norbert: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, Vol.6: Enzymes to Finishing A*, John Wiley & Sons: New York, pp 209-271 (1997).
- [3] J. I. Kroschwitz, Ed.: *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons: New York, pp 344-349 (1990).
- [4] J. Scheirs: *Polymer Recycling*, John Wiley and Sons: New York, Chapter 11, pp 379-410 (1998).
- [5] エポキシ樹脂技術協会編: 総説 エポキシ樹脂 第4巻 応用編 II, 第2章, pp 45-125 (2003).
- [6] M. Shirai: *Prog. Org. Coat.*, **58**, 158-165 (2007).
- [7] M. Shirai: *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 113-123 (2008).
- [8] エポキシ樹脂技術協会編: 総説 エポキシ樹脂 第2巻 基礎編 II, 第4章, pp 139-166 (2003).
- [9] T. Hashimoto, H. Meiji, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, C. Tsuchida, and K. Kondo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 3674-3681 (2012).
- [10] M. Y. Khil'ko, N. A. Nedolya, E. P. Vyalykh, V. K. Voronov, and B. A. Trofimov: *Zh. Org. Khim.*, **18**, 2494-2497 (1982).
- [11] Y. Nakane, M. Ishidoya, and T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 609-614 (1999).
- [12] H. Otsuka, H. Fujiwara, and T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4478-4482 (1999).

