

ε-カプロラクタムとエポキシ樹脂類の熱硬化反応と 得られた架橋硬化物の性質

歩谷 健太郎* 工藤 宏人*

概 要

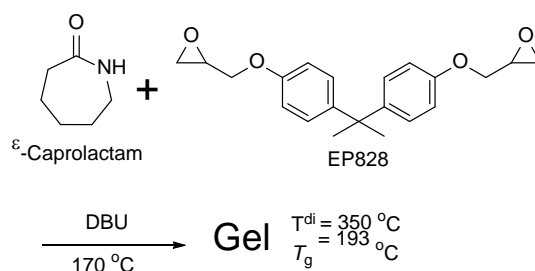
ε-カプロラクタム(CL)と様々なタイプのエポキシ樹脂類、ビフェニル型 (YX-4000、NC-3000)、ノボラック樹脂型 (N500P-1、EPPN-502H)、グリシジルアミン型 (EP630) との熱硬化反応を検討した。仕込み比、CL/エポキシ樹脂類 = 10/2 ~ 10/20 の範囲で、ジアザビシクロウンデセン(DBU)存在下、80 ~ 170 °C、2 時間の範囲で加熱したところ、EPPN-502H 以外のすべてのエポキシ樹脂類において、対応する架橋硬化物が定量的に得られた。さらに得られた硬化物のガラス転移温度(T_g)と熱重量損失温度 (T_d^i)を測定した結果、 $T_g = 121 - 232$ °C、 $T_d^i = 321 \sim 360$ °C の範囲であることが分かり、得られた架橋硬化物は高い T_g と高い耐熱性を有することが判明した。

1, 緒言

エポキシ樹脂は、接着性、耐熱性、耐薬品性、強靱性などの優れた性能を有し、塗料や電子材料、土木建築材料など幅広い用途に利用されている。エポキシ樹脂の硬化反応は、エポキシ樹脂単独の重合による場合と、エポキシ樹脂と他の試薬との共重合による場合の 2 種類に分類される^{1~5)}。これまでに、エポキシ樹脂と他の試薬との共重合反応により、エポキシ樹脂硬化物の性質が改良されたことが報告されている^{6~10)}。

我々は最近、ε-カプロラクタムとビスフェノール A 型エポキシ樹脂(EP828)との共

重合反応が、DBU 存在下、170 °C 以上で進行し、対応する架橋硬化物が定量的に得られ、得られた硬化物は高耐熱性を有することを明らかとしている (Scheme 1)^{11, 12)}。

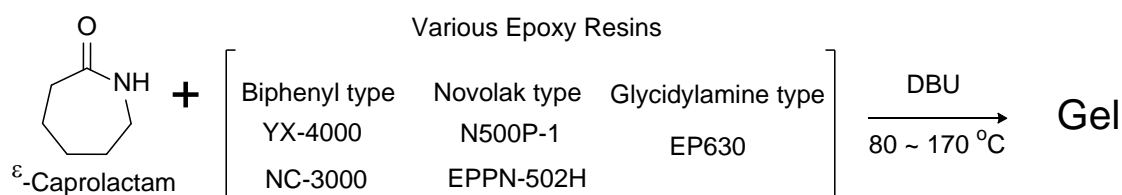


Scheme 1

しかし、ε-カプロラクタムと他のエポキシ樹脂類との熱硬化反応は、十分に検討されていなかった。

そこで本研究では、ε-カプロラクタムと

*関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科 〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35



Scheme 2

様々なエポキシ樹脂類との熱硬化反応をビフェニル型(YX-4000、NC-3000)、ノボラック樹脂型(N500P-1、EPPN-502H)、およびグリシジルアミン型(EP-630)を用いて検討した(Scheme 2)。さらに、得られた硬化物の熱的特性について検討した。

均一な溶液にした。その後、DBU (10 mol %) を加え 170 °C、2 時間の条件で反応を行った。反応終了後、得られた生成物を DMF で洗浄し、その後、減圧下、60 °C、24 時間乾燥させた。得られた架橋硬化物の熱的特性を TGA と DSC を用いて測定した。

2, 実験操作

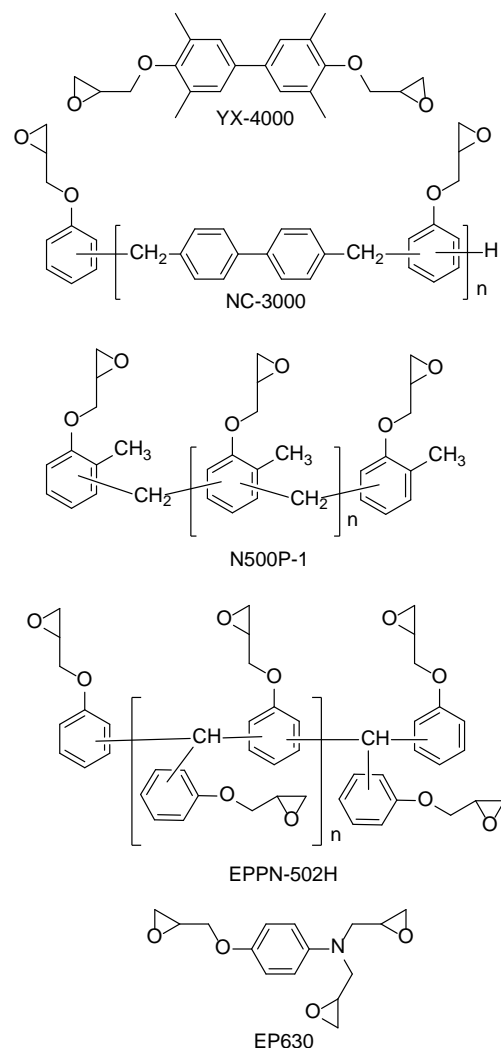
2.1 試薬類、測定装置

ϵ -カプロラクタム (CL)、ジエザビシクロウンデセン(DBU)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) は市販品を使用した。また、ビフェニル型エポキシ樹脂 [三菱化学㈱製 YX-400 (エポキシ当量 = 192 g/eq)]、ノボラック型エポキシ樹脂 [日本化薬㈱製 NC-3000 (エポキシ当量 = 277 g/eq)]、[DIC ㈱製 N500P-1 (エポキシ当量 = 195 g/eq)]、[日本化薬㈱製 EPPN-502H (エポキシ当量 = 168 g/eq)]、グリシジルアミン型エポキシ樹脂[三菱化学㈱製 EP630 (エポキシ当量 = 95 g/eq)]を用いた(Scheme 3)。

得られた熱硬化物の熱的性質は、熱重量損失温度測定装置(島津製作所(株)製 TGA-50)および示差走査熱量計(島津製作所(株)製 DSC-60)を用いて評価した(測定条件; 窒素下、昇温速度 = 10 °C/min)

2.2 ϵ -カプロラクタム(CL)と YX-4000 との熱硬化反応

試験管に ϵ -カプロラクタム(CL)と YX-4000 を種々の仕込み比で入れ、110 °C で加熱し



Scheme 3

2.3 ε-カプロラクタム(CL)と NC-3000、N500P-1、および EPPN-502H との熱硬化反応

試験管に CL とエポキシ樹脂(NC-3000、N500P-1、EPPN-502H)を種々の仕込み比で入れ、80 °Cで均一な溶液になるまで加熱した。その後、DBU (10 mol %)を加え 170 °C、2 時間の条件で反応を行った。反応終了後、得られた生成物を DMF で洗浄し、減圧下、60 °C で乾燥させた。得られた架橋硬化物の熱的特性を TGA と DSC で測定を行った。

2.4 ε-カプロラクタム(CL)と EP630 との熱硬化反応

試験管に CL と EP630 を種々の仕込み比で入れ、DBU (10 mol %)を加え 80 °C、2 時間の条件で反応を行った。反応終了後、得られた生成物を DMF で洗浄し、減圧下、60 °C で乾燥させた。得られた架橋硬化物の熱的特性を TGA と DSC で測定を行った。

3, 結果と考察

3.1 ε-カプロラクタムとビフェニル型エポキシ樹脂(YX-4000、NC-3000)との熱硬化反応

ε-カプロラクタム(CL)と YX-4000 の種々の仕込み比、CL/YX-4000 = 10/2 ~ 10/20 で、DBU 存在下で検討した。CL と YX-4000 を均一に混融させるため、CL の融点以上の 80 °C 以上で加熱させたところ、110 °C、30 分の条件で均一に混融できることが分かった。続いて、170 °C、2 時間の条件で硬化反応を行った。その結果、いずれの仕込み比においても架橋硬化物が定量的に得られた(表 1)。

表 1 ε-Caprolactam (CL)と YX-4000

Run	Feed ratio(mmol) CL:YX-4000	Yield(%)	$T_g(^{\circ}\text{C})^{\text{a}}$	$T_d^{\text{i}}(^{\circ}\text{C})^{\text{b}}$
1	10 : 2	>99	121	321
2	10 : 5	>99	153	324
3	10 : 8	>99	151	330
4	10 : 10	>99	186	339
5	10 : 15	>99	218	358
6	10 : 20	>99	206	350

a) Determined by DSC b) Determined by TGA

得られた架橋硬化物のガラス転移温度(T_g)と熱分解開始温度(T_d^{i})をそれぞれ、DSC および TGA を用いて測定した結果、 $T_g = 121 \sim 218^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d^{\text{i}} = 321 \sim 358^{\circ}\text{C}$ であることが分かった。このことは、CL と YX-4000 の仕込み比により、得られた硬化化合物の架橋密度が異なるためであると考えられる。その中で、仕込み比 CL / YX-4000 = 10 : 15 の場合、最も高い T_g と T_d^{i} を有していることが判明した(Run 5 in 表 1)。

次に、CL と NC-3000 の熱硬化反応を同様に検討した。NC-3000 の場合、DBU 存在下、80 °C、30 分の条件で均一に混融させ、その後 170 °C、2 時間の条件で硬化させた。その結果を表 2 にまとめた。全ての仕込み比において、定量的に硬化物が得られ、 $T_g = 144 \sim 165^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d^{\text{i}} = 324 \sim 355^{\circ}\text{C}$ であることが分かった。仕込み比、CL / NC-3000 = 10 : 20 の場合、最も高い T_g と T_d^{i} を有していることが判明した(Run 6 in 表 2)。

Ⅲ ε-カプロラクタムとNC-3000との熱硬化反応				
Run	Feed ratio(mmol) ε : NC3000	Yield(%)	$T_g(^{\circ}\text{C})^{\text{a)}$	$T_d(^{\circ}\text{C})^{\text{b)}$
1	10 : 2	>99	144	324
2	10 : 5	>99	147	330
3	10 : 8	>99	148	342
4	10 : 10	>99	159	347
5	10 : 15	>99	160	353
6	10 : 20	>99	165	355

a) Determined by DSC b) Determined by TGA

3.2 ε-カプロラクタムとノボラック型エポキシ樹脂類(N500P-1, EPPN-502H)との熱硬化反応

CL と N500P-1 の場合について同様に検討し、80 °C、30 分の条件で均一に混融させ、その後 170 °C、2 時間の条件で硬化させた。その結果を表 3 に示す。いずれの仕込み比においても定量的に硬化物が得られ、 $T_g = 136 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d^i = 334 \sim 360^{\circ}\text{C}$ で、仕込み比、CL / N500P-1 = 10 : 20 の場合、最も高い T_g と T_d^i を有していることが判明した(Run 6 in 表 3)。

Ⅲ ε-カプロラクタムとN500P-1との熱硬化反応				
Run	Feed ratio(mmol) ε : N500P-1	Yield(%)	$T_g(^{\circ}\text{C})^{\text{a)}$	$T_d(^{\circ}\text{C})^{\text{b)}$
1	10 : 2	>99	136	334
2	10 : 5	>99	158	339
3	10 : 8	>99	160	349
4	10 : 10	>99	162	351
5	10 : 15	>99	163	357
6	10 : 20	>99	170	360

a) Determined by DSC b) Determined by TGA

以上のように、N500P-1 の場合の熱硬化反応の場合、エポキシ樹脂の仕込み比を多くすると、 T_g と T_d^i が共に上昇する傾向を示すことが分かった。

さらに、EPPN-502H との熱硬化反応を同様に、様々な仕込み比で、80 ~ 170 °C の範囲で混融条件を検討した。その結果、CL と EPPN-502H は均一に混融せず、熱硬化反応の組み合わせとして不適切であることが分かった。

3.3 ε-カプロラクタムとグリシジルアミン型(EP630)との熱硬化反応

CL と EP630 の熱硬化反応を同様にして、DBU 存在下で行った。CL と EP630 の均一な混融条件を設定するために CL の融点以上の温度、すなわち 80 °C 以上で加熱したところ、混融状態から直ちに硬化反応が進行することが判明した。そこで、様々な仕込み比で、80 °C、2 時間の条件で熱硬化反応を行った。表 4 にその結果を示す。

Ⅲ ε-カプロラクタム とEP630との熱硬化反応				
Run	Feed ratio(mmol) ε : EP630	Yield(%)	$T_g(^{\circ}\text{C})^{\text{a)}$	$T_d(^{\circ}\text{C})^{\text{b)}$
1	10 : 2	>99	138	325
2	10 : 5	>99	205	328
3	10 : 8	>99	209	340
4	10 : 10	>99	209	358
5	10 : 15	>99	231	355
6	10 : 20	>99	232	351

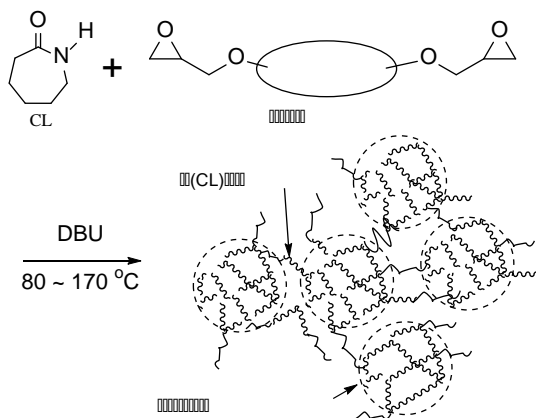
a) Determined by DSC b) Determined by TGA

いずれの仕込み比においても定量的に熱硬化物が得られ、得られた硬化物の T_g と T_d^i はそれぞれ、138 ~ 232 °C、325 ~ 351 °C の範囲であることが分かった。

さらに、CL と様々なエポキシ樹脂類との熱硬化反応系において、CL と EP630 との熱硬化反応が最も低温で進行し、得られた硬化物のガラス転移温度と熱分解開始温度が、共に最も高いことが判明した。

3.4 ϵ -カプロラクタムとエポキシ樹脂類の熱硬化反応機構

これまでに著者らは、CL と EP-828 との熱硬化反応を詳細に検討することを目的として、CL とグリシジルフェニルエーテル (GPE) との反応を、DBU を開始剤に用いて、検討した。その結果、アニオン開環共重合が進行し、対応するポリマーが得られることを明らかにし、その共重合反応性比を測定した結果、 r_1 (CL の反応性比) = 0.58、 r_2 (GPE の反応性比) = 5.52 であることが判明している¹²⁾。このことから、CL とそれぞれのエポキシ樹脂類の熱硬化反応は、Scheme 4 のように考えられる。すなわち、エポキシ樹脂類の熱硬化反応が先行的に進行し、続いて CL の開環重合が進行することで、対応する熱硬化物が形成され、高耐熱性硬化物の形成が可能になったと考えられる。



Scheme 4

以上のように、本研究は CL とエポキシ樹脂類による新しい共重合反応システム的应用により新しい熱硬化反応システムを確立させた。さらに、得られる硬化樹脂の熱的特性は、エポキシ樹脂類の構造とそれらの仕込み比に依存することを明らかにした。

4, まとめ

ϵ -カプロラクタム(CL)とビフェニル型 (YX-4000、NC-3000)、およびノボラック樹脂型(N500P-1、EPPN-502H)とのエポキシ樹脂類との熱硬化反応を検討した。その結果、EPPN-502H 以外のエポキシ樹脂類との熱硬化反応は、80 ~ 110 °C で 30 分、その後 170 °C で加熱することで速やかに進行し、対応する架橋硬化物が定量的に得られた。得られた硬化物の熱的特性を DSC と TGA で測定した結果、CL とエポキシ樹脂類の仕込み比で異なることが分かった。仕込み比 CL /YX-4000 = 10 / 15 の場合、 T_g = 218 °C、 T_d^i = 358 °C の硬化物が得られ、CL /NC-3000 = 10 / 20 の場合、 T_g = 165 °C、 T_d^i = 355 °C の硬化物で、CL /N500P-1 = 10 / 20 の場合、 T_g = 170 °C、 T_d^i = 360 °C の硬化物が得られた。さらに、グリシジルアミン型(EP630)を用いて同様に検討した場合、仕込み比 CL/EP630 = 10/20 の場合、80 °C で架橋硬化反応が進行し、 T_g = 232 °C、 T_d^i = 351 °C の対応する硬化物が得られた。

以上のように、CL とエポキシ樹脂類の開環共重合を利用した架橋硬化反応は、新規エポキシ樹脂硬化システムとしての応用が期待される。

参考文献

- 1) S. K. Taylor, *Tetrahedron* **56**, 1149 (2000).
- 2) Y. Sarazin, J. F. Carpentier, *Chem. Rev.* **115**, 3564 (2015).
- 3) R. J. Gitter, In *The Chemistry of Ether Linkage*; S. Patai, Ed.; Wiley, New York, pp 373 - 443(1967).
- 4) T. Nishikubo, A. Kameyama, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1993)

- 5) K. Nakano, K. Kobayashi, T. Ohkawara, H. Imoto, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8456 (2013).
- 6) K. Uenishi, A. Sudo, T. Endo, *Macromolecules* **40**, 6535 (2007).
- 7) K. Uenishi, A. Sudo, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **46**, 4092 (2008).
- 8) J. Luston, F. Vass, *Adv. Polym. Sci.*, **56**, 91 (1984).
- 9) M. Tanaka, Y. Nomura, Y. Yoshida, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **183**, 2085 (1982).
- 10) T. Nishikubo, A. Kameyama, A. Kawakami, *Macromolecules* **31**, 4746 (1998).
- 11) H. Kudo, H. Ogawa, K. Naritomi, U. Murata, H. Kano, M. Ochi, M. *Chem. Lett.* **43**, 1450 (2014).
- 12) H. Kudo, K. Buya, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **54**, 2220 (2016).

[Original]

Synthesis and Thermal Properties of Curing Materials by Thermosetting Epoxy Resins with ϵ -Caprolactam

Kentaro Buya* and Hiroto Kudo*

* Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials
and Bioengineering, Kansai University
(3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka, 564-8680)

Synopsis

We examined thermal curing reaction of various epoxy resins with ϵ -caprolactam (ϵ -CL). The reactions of epoxy resins and ϵ -CL were carried out in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in the range between 80 and 170 °C for 2 h, the anionic ring-opening copolymerization proceeded to give corresponding cured products quantitatively. The glass transition temperatures and thermal stabilities of the obtained cured materials were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), and each of them showed a high glass transition temperatures and high thermal stabilities.

Key-words; ϵ -caprolactam、epoxy resin、thermal curing reaction、anionic ring-opening polymerization