

セシウム塩触媒による脂肪族ジアミンと二酸化炭素からの ポリウレアの合成

(群馬大院理工) 西田 悠人、米山 賢

【要旨】

価格面でイオン液体より有意性のあるセシウム (Cs) 塩触媒を用いて、脂肪族ジアミンと二酸化炭素 (CO₂) とからのポリウレア合成について検討した。様々な重合条件【Cs 塩触媒の種類、触媒量、重合温度、重合時間、乾燥剤、溶媒の種類、溶媒量、初期 CO₂ 圧】より、Cs 塩触媒として Cs₂CO₃ をジアミンに対して 10mol% 用いて NMP (2ml) 中、初期 CO₂ 圧 4MPa、190 °C で 36 h 反応させる事で、最高の固有粘度 : 0.56 dl/g を有するポリウレアが収率 90% で得られる事が分かった。収率及び粘度の両方においてイオン液体を用いた場合よりも高い値を示し、炭酸セシウムがイオン液体よりも触媒として優れていた。

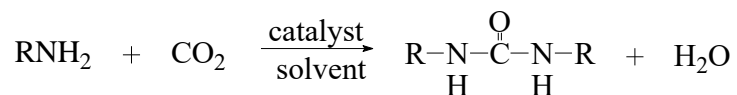
1 緒言

ポリウレアの代表的な合成方法としては、反応性の高いジイソシアネートを用いてジアミンとの重付加がある (Scheme 1)。しかし、ジイソシアネートは安定性に乏しく刺激性を有する化合物であるため、安全性に対する要求が高まるにつれて、ジイソシアネートに頼らない新しいポリウレアの合成方法が望まれている。



Scheme 1. Synthesis of polyureas from diisocyanates and various diamines by polyaddition

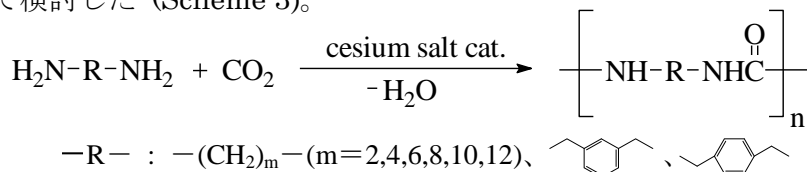
それを実現するための有力な反応として、アミンと二酸化炭素 (CO₂) とからのウレア合成がある (Scheme 2)¹⁻⁴⁾。一般的に CO₂ は安定性が高く安全な化合物であるが、その反応性が低く他の化合物と反応しにくい問題があった。この反応では、Cs 塩や 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型 (bmim) イオン液体が反応中間体であるカルバミン酸アニオンとの塩 [(Cs⁺ or bmim⁺) RNHCOO⁻] 形成により反応中間体の安定性が向上しアミンとの脱水反応が円滑に進行している。



Scheme 2. Synthesis of ureas from amines and CO₂ with various catalysts

当研究室では、この反応を脂肪族ジアミンと CO₂ との反応に適用する事によるポリウレアの新規な合成方法についてこれまでに検討してきた。その結果、イオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([bmim][Cl]) を触媒兼溶媒として用いる事で粘度 0.25dl/g 程度のポリウレアが得られる事を報告した⁵⁾。本研究では、イオン液体と同様に触媒として有用な Cs 塩を用いて脂肪族ジアミンと CO₂ からのポリウレア

合成について検討した (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of polyureas from various diamines and CO₂

2 実験

ステンレス製オートクレーブに、ジアミン(6 mmol)、Cs 塩 (10 mol%)、N-メチルピロリドン (NMP) 2 ml を秤量し、CO₂ 雰囲気下 (4MPa)、190 °C で 36 h 攪拌した。反応後、室温まで放冷し、固化した反応溶液を砕いて蒸留水へ投入し、さらに生成物をよく砕いてろ過した後、メタノールで 1 h 加熱還流して、一晚減圧乾燥した。

3 結果と考察

脂肪族ジアミンとして 1,6-ヘキサメチレンジアミンを、有機溶媒として NMP を選択し、様々な重合条件 (Cs 塩触媒の種類、触媒量、重合温度、重合時間、乾燥剤、溶媒の種類、溶媒量、初期 CO₂ 圧) について検討した。

まず、4 種類の Cs 塩 (CsCl₂、CsF、CsOH、Cs₂CO₃) を用いて重合したところ、Cs 塩触媒なしでは殆ど生成物が得られなかったのに対して、CsF、CsOH、Cs₂CO₃ を用いると生成物が得られた (収率 35~72%、粘度 0.07~0.31dl/g)。特に、Cs₂CO₃ を用いると最も高い粘度のポリマーが得られた。

さらに、この Cs₂CO₃ の触媒量を変化させ重合した (Fig.1)。用いる量をジアミンに対して 10mol% に増加させていくと収率は上昇し、それ以上の量では低下した。一方、粘度は、量を 15mol% まで増加させても大きく変化することなく 0.3dl/g 程度であり、更に増やすと低下してしまっした。そのため、Cs₂CO₃ の触媒量として収率が最大となる 10mol% を最適とした。

この Cs₂CO₃ 触媒量 10mol% を用いて重合温度について検討を行った (Fig.2)。その結果、重合温度が 150°C 以下では全くポリマーが得られなかったが、160°C 以上ではポリマーの粘度および収率は温度の上昇と共に高くなった。しかし、190°C より高くなると、今回用いた加熱装置では温度を一定に保つ事が難しく、ここでは 190°C を最適重合温度とした。

重合温度 190°C での重合時間の検討を行った (Fig.3)。その結果、重合時間が 36h まで増加すると、収率および固有粘度は上昇し、それぞれ 90%

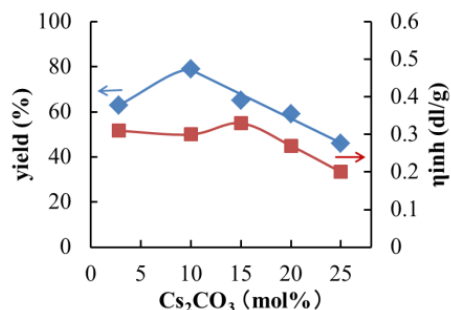


Fig. 1 Effect of amount of Cs₂CO₃ on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine (6mmol) and CO₂ (4MPa) in NMP (2ml) at 170°C for 36h.

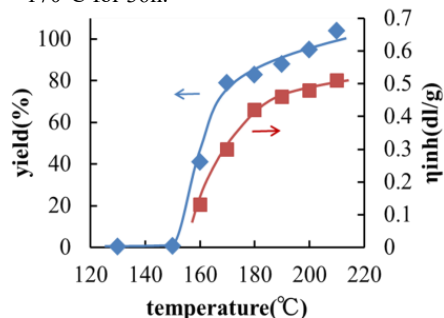


Fig. 2 Effect of temperature on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine (6mmol) and CO₂ (4MPa) with Cs₂CO₃ (10mol%) in NMP (2ml) for 36h.

および 0.56dl/g となるが、その後いずれも低下した。このように長時間の重合で得られるポリウレアの固有粘度および収率が低下したのは、反応をステンレス製オートクレーブ中で行っているため副生した水が系内に留まり、その水が加水分解反応を促進するためと考えられる。以上より、この重合では 36h が最適重合時間であった。

副生した水を除去するために乾燥剤の反応系への添加を検討した。その結果、いずれの乾燥剤 (MgO、MgSO₄、4 Å モルキュラーシーブス、CaO、CaCl₂) でも、収率および粘度に大きな変化は見られなかった。変化がなかった原因として、用いた乾燥剤の再生温度が 150~200°C であるために、反応温度 190°C では一旦乾燥剤に吸着した水が容易に脱離するためと考えられる。

これまでの NMP 溶媒に代わりに CO₂ を溶解する様々な溶媒を用いてポリウレアの重合を行った。その結果、溶媒の沸点が低い N,N-ジメチルホルムアミド (bp : 153°C) やジメチルスルホキシド (bp : 189°C) では収率が 50% 程度に留まったが、沸点が 200°C 以上である NMP (bp : 202°C) やヘキサメチルホスホリックトリアミド (HMPA, bp : 235°C) などの極性溶媒では定量的にポリマーが得られた。これは、低沸点溶媒において反応温度 190°C では揮発により液体量が減るために溶解している CO₂ 量も減り、反応が完結しなくなった事が原因と考えられる。また、沸点が高いが非極性溶媒であるジエチレングリコールジブチルエーテルを用いた重合では、収率は 49% に留まっている事から、用いる溶媒としては高い沸点と共に高い極性も重要である事が分かった。今回の重合では、HMPA よりも一般的に使われ、また得られるポリウレアの粘度が最大の 0.56 dl/g となる NMP を最適な溶媒とした。

NMP 量について検討した (Fig.4)。得られるポリウレアの収率はいずれも 90% 程度であったが、粘度は 2ml まで溶媒量を増加させると上昇し最大の 0.56dl/g となった。しかし、更にその量が多くなると粘度は 0.45dl/g に低下した。このように固有粘度が最大値を持つのは、溶媒量が少ない場合には CO₂ の溶解量の低下により、また、溶媒量が多い場合にはモノマー同士の衝突の低下により反応が起こりにくくなったためと考えられる。

初期 CO₂ 圧 (1~4.5MPa) について検討した (Fig.5)。その結果、初期 CO₂ 圧を増加させると、収率は 3MPa まで上昇し 90% に達したが、それ以上の圧力では一定の値となった。一方、粘度は 4MPa まで上昇し 0.56 dl/g となったが、それ以上では低下した。CO₂ 圧が高い場合に得られるポリウレアの粘度が低下したのは、ポリマー間で架橋構造が僅

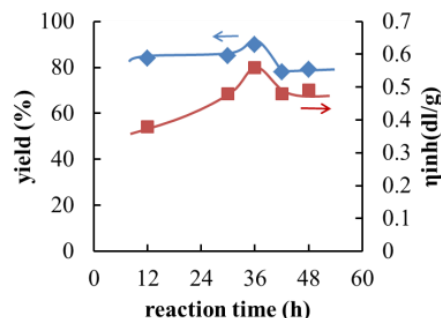


Fig.3 Effect of reaction time on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine (6mmol) and CO₂ (4MPa) with Cs₂CO₃ (10mol%) in NMP (2ml) at 190°C.

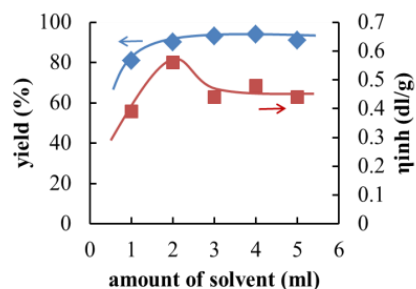


Fig. 4 Effect of amount of NMP on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine (6mmol) and CO₂ (4MPa) with Cs₂CO₃ (10mol%) at 190°C for 36h.

かに形成される事が考えられる。架橋構造の形成を検証するために、ポリウレア 0.025g が硫酸 2ml に完全に溶解するのに要する時間を測定した。その結果、圧力が 1~4MPa では 3~4.3min 程度であったが、4.5MPa では溶解に 6.1min と長い時間を要し、分子間で何らかの架橋構造が生成している事が推測される。

以上得られた最適重合条件 (Cs₂CO₃ (10mol%)、重合温度 190℃、重合時間 36h、NMP (2ml)、CO₂

(4MPa)) を用い様々な脂肪族ジアミンによる重合を行った。メチレン鎖が特に短いエチレンジアミンを除く長鎖脂肪族ジアミンからはポリウレアが得られたが、その粘度は、ジアミンに含まれるメチレン鎖の長さにより変化し、ヘキサメチレンより短い、または、長い場合に低かった (粘度 0.13~0.56dl/g)。この様に粘度が低くなるのは、ヘキサメチレンよりも短いメチレン鎖を持つポリウレアでは分子自体の剛直性が高くなり、また長いメチレン鎖を持つポリウレアではメチレン鎖に由来する疎水性が増し極性溶媒に馴染み難くなったためと考えられる。また、ベンゼン環を有する *m*-キシリレンジアミンでは目的のポリマーが得られたが、その固有粘度は 0.06dl/g と低かった。それに対し、*p*-キシリレンジアミンでは 0.99dl/g と高くなった。この違いは生成したポリマー間で起こるスタッキングが *m*-キシリレン構造よりも *p*-キシリレン構造で起こり易く、あたかも分子量が大きくなった様な挙動をするためと考えられる。

4 結論

脂肪族ジアミンとして 1,6-ヘキサメチレンジアミンを用いて、様々な反応条件 (触媒、触媒量、反応時間、反応温度、乾燥剤、溶媒、溶媒量、初期 CO₂ 圧) を検討したところ、Cs 塩触媒として Cs₂CO₃ をジアミンに対して 10 mol% 用い、初期 CO₂ 圧を 4 MPa、190 °C で 36 h 重合させる事が最適である事が分かった。この最適重合条件において様々な脂肪族ジアミンを用いて重合したところ、メチレン鎖が特に短いエチレンジアミンを除く長鎖脂肪族ジアミンおよびキシリレンジアミンからはポリウレアが得られ、特に 1,6-ヘキサメチレンジアミンを用いると収率 (90%)、粘度 (0.56dl/g) 共に最高値をとった。以前用いたイオン液体[bmim][Cl]と比べると今回用いた Cs₂CO₃ の方がより高い分子量のポリウレアが得られており、脂肪族ジアミンと CO₂ によるポリウレア合成において、Cs₂CO₃ が有効な触媒である事が分かった。

5 参考文献

- 1) Y.N. Shim, et. al, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6197 (2011).
- 2) T. Jiang, et. al, Green Chem., 10, 465 (2008).
- 3) L. Jian, et. al, Sci. China Chem., 53, 1534 (2010).
- 4) F. Shi, et. al, Angew. Chem., Int. Ed., 42, 3257 (2003).
- 5) 第 64 回高分子年次大会, 1Ph028 (2015).

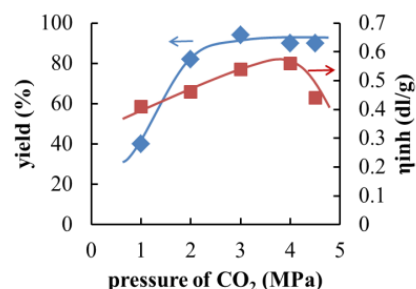


Fig.5 Effect of pressure of CO₂ on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine (6mmol) with Cs₂CO₃ (10mol%) at 190°C for 36h.