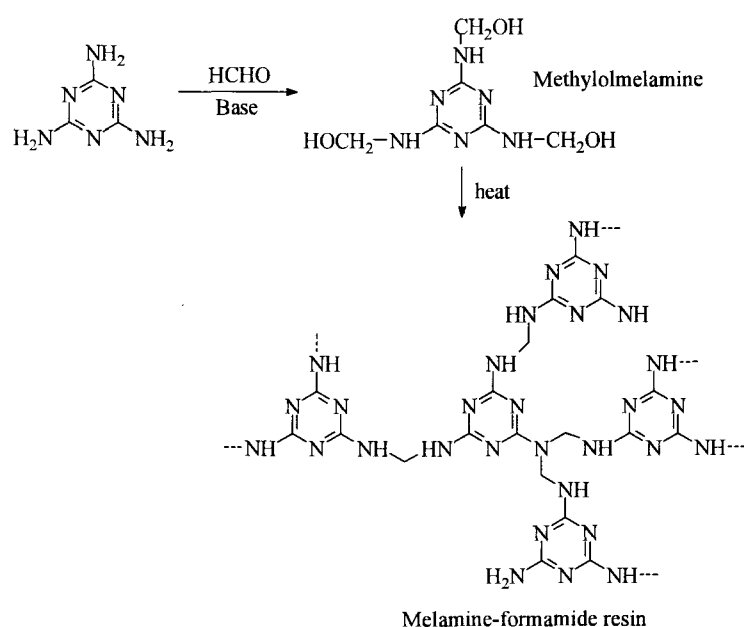


イオン液体中でのメラミン樹脂の合成

群馬大工 米山賢、久保田供希

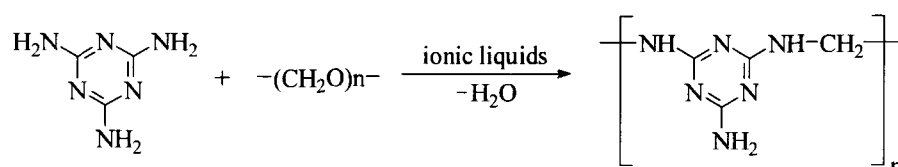
[緒言]

メラミン樹脂は、アミノ樹脂に属する熱硬化性樹脂の一種であり、耐水性、耐候性、耐摩耗性、に優れていることから木工製品の表面材、食器、日用品として利用されている。また、電気絶縁性や機械的強度に優れていることから難燃加工や電気部品の基盤・ケースにも用いられている。メラミン樹脂の一般的な合成法は、メラミンとホルマリン（ホルムアルデヒド水溶液）とを塩基性条件下で付加させ、メチロールメラミンとした後、これを加熱して縮合反応を起こし、網目状に架橋・硬化させていることで最終的な樹脂を得ている (Scheme 1)¹⁾。また、酸性条件下でも付加縮合は進行するが、その際に縮合反応が優先して起こり、そのまま不溶性樹脂となり、実際上加工することが難しい。



Scheme 1 Formation of melamine-formamide resin

ところで、イオン液体は、室温において液体状態の塩であり、有機カチオンと無機アニオンから構成されている。その特徴には、低揮発性、高い熱的安定性、高い極性などがあり、そのため、クリーンな溶媒として注目されている。これまでに、このイオン液体を用いる合成反応が多く報告されているばかりでなく、様々な重合も報告されている²⁾。そのような重合反応の中に、重付加や重縮合があり、ここでは、付加反応や縮合反応が十分進行していることを示している^{3,4)}。今回は、付加反応と縮合反応の両方を必要とする付加縮合について、メラミンとパラホルムアルデヒド（ホルムアルデヒドの重合体）からのメラミン樹脂の合成を通して検討した (Scheme 2)。



Scheme 1 Synthesis of melamine-formamide resin in ionic liquids

[実験]

試薬：メラミン(2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)、パラホルムアルデヒド、硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸は、市販品をそのまま使用した。

重合：硫酸の存在下、メラミンとパラホルムアルデヒドをイオン液体中、窒素雰囲気です定の温度と時間で反応させた。反応後、反応混合物をメタノールに投入し、析出物をろ過、熱メタノールで洗浄、室温で減圧乾燥することで目的の樹脂を得た。固有粘度は、硫酸を用いて 30°C、0.5dL/g で測定した。

[結果・考察]

一般的なメラミン樹脂の合成法である塩基性条件によるメラミンとパラホルムアルデヒドの反応をイオン液体[bmim][Cl]中水酸化カリウムを加えて行った。その際、反応の初期において、発熱し、重合溶液が透明な薄黄色から不透明な濃赤色へと変化した。これは、イオン液体自身が水酸化カリウムと反応したためと考え、一般的な重合方法ではすぐに不溶性樹脂となる酸性条件による付加縮合を検討することとした。

まず、メラミンとパラホルムアルデヒドを4種類の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体([bmim][Cl]、[bmim][Br]、[bmim][BF₄]、[bmim][PF₆])中硫酸を用いて反応を行った。なお、重合は、モノマーの一部が溶け残り、不均一な状態のまま加熱を行い、反応初期に反応溶液は固化したが、そのまま所定時間まで反応を続けた。

重合した結果を Table 1 に示す。いずれのイオン液体においても重合中にポリマーの析出が観察された。得られたポリマーの収率は、[bmim][Cl]を用いた場合に最も高かった。しかし、粘度においては、いずれのイオン液体でも大きな差は観測されず 0.05dL/g 程度であった。

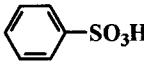
Table 1 Synthesis of melamine-formaldehyde resin in various ionic liquids^{a)}

Ionic liquid	Yield(%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
[bmim][Cl]	63	0.05
[bmim][Br]	32	0.04
[bmim][BF ₄]	27	0.04
[bmim][PF ₆]	38	0.05

a) Polymerization condition. melamine : 5mmol, paraformaldehyde : 45mmol, CH₃SO₃H : 0.7mmol, ionic liquids : 5mL at 80°C for 3h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

Table 2 Synthesis of melamine-formaldehyde resin with various acid catalysts^{a)}

Acid catalysts	Yield(%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
CH ₃ SO ₃ H	86	0.04
	79	0.05
H ₂ SO ₄	100	0.03

a) Polymerization condition. melamine : 5mmol, paraformaldehyde : 45mmol, acid : 0.7mmol, [bmim][Cl] : 5mL at 80°C for 3h under nitrogen.
b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

なお、得られた生成物の構造を FT-IR より確認したところ、3385cm⁻¹付近に-OH 基に起因する幅広いピークが、2900~3000cm⁻¹にメチレン鎖のピーク、1098cm⁻¹に C-N 伸縮振動に起因するピークが観測され、目的のメラミン樹脂が得られていることが分かった。

そこで、[bmim][Cl]中様々な酸触媒(硫酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸)を用いて重合を行った。その結果を Table 2 に示す。いずれの酸触媒でも得られる樹脂の粘度に違いは見られなかったが、収率は硫酸の場合のみ定量的であった。

次に、[bmim][Cl]と硫酸を用いて、メラミンとパラホルムアルデヒドのモル比の検討を行った(Table 3)。その結果、メラミンとパラホルムアルデヒドのモル比が 1:1 の場合、粘度の測定溶媒である硫酸に比較的容易に溶解するポリマーが得られ、その粘度も最も高い値を示した。メラミンに対してパラホルムアルデヒドのモル比が増加するに従い、収率は増加するが、得られたポリマーは硫酸に溶け難くなった。これを溶解させるためには、長時間高温にする必要があり、ポリマーの分解も起こった。そのため、その粘度の値は、低くなった。

Table 3 Synthesis of melamine-formaldehyde resin with various molar ratios of melamine and paraformaldehyde ^{a)}

melamine : $-(CH_2)_n-$	Yield(%)	$\eta_{inh}(dL/g)^b$
1 : 1	70	0.09
1 : 4	93	0.05
1 : 6	91	0.06
1 : 9	128	0.05

a) Polymerization condition. melamine : 5mmol, H_2SO_4 : 0.7mmol, [bmim][Cl] : 5mL at 100°C for 3h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H_2SO_4 at 30°C.

[bmim][Cl]中メラミンとパラホルムアルデヒド (モル比 1:1) を硫酸存在下で、温度を変えて重合した結果を Figure 1 に示す。80°Cでは、ポリマーの収率が 25%と極めて低かったが、それ以上の温度では 60%以上の収率でポリマーが得られ、付加縮合が十分起きていることが分かる。また、粘度は、温度が増加するに従い増加し、150°C~170°Cで最も高い粘度のポリマーが得られた。しかし、それ以上の温度では粘度、収率ともに減少した。今回の付加縮合では、160°Cが最も適していた。

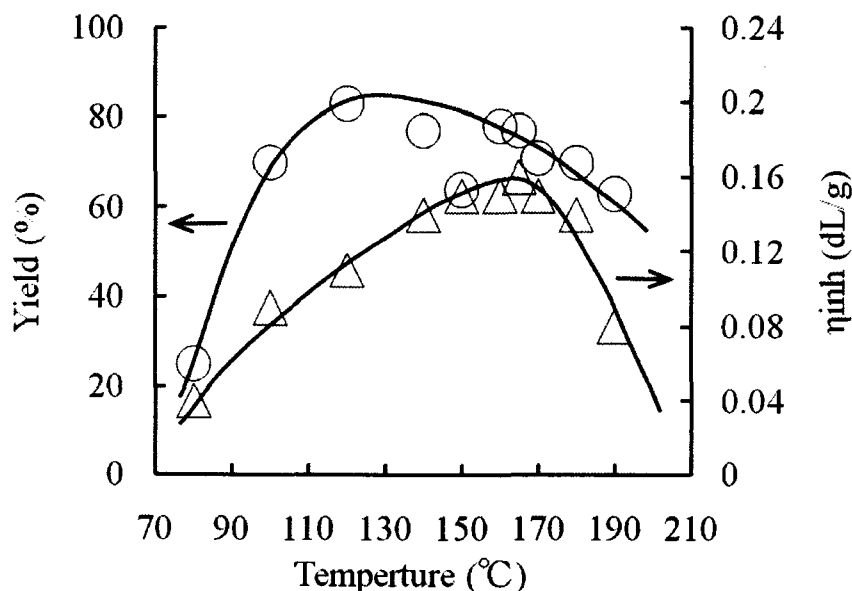


Figure1 Effect of temperature on polymerization of melamine and paraformaldehyde with H_2SO_4 in [bmim][Cl] for 3h under nitrogen

次に、この 160°Cにおいて、時間を変えて重合を行った(Figure 2)。その結果、160°Cでは 1 時間で目的のポリマーが 80%で生成しており、極めて反応が速いことが分かった。しかし、得られたポリマーの粘度は、1 時間以降でも増加していき、5h 以上で一定となった。そのため、この付加縮合では、5h 加熱して反応させることが必要であることが分かった。

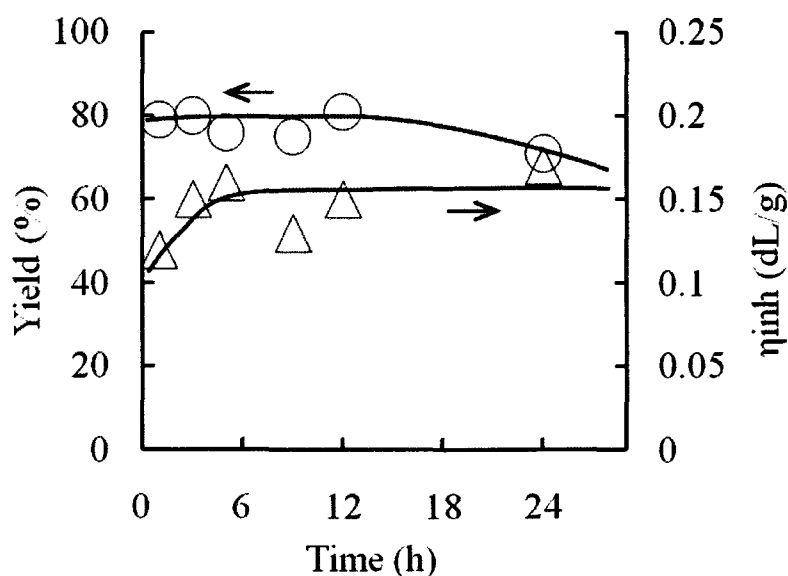


Figure 2. Effect of time on polymerization of melamine and paraformaldehyde with H₂SO₄ in [bmim][Cl] at 160°C under nitrogen.

[結論]

イオン液体中でのメラミンとパラホルムアルデヒドとの付加縮合を検討した。その結果、イオン液体中でも付加反応と縮合反応は同時に進行し、目的のメラミン樹脂が得られることが分かった。その際の最適な重合条件は、酸触媒として硫酸を、イオン液体として[bmim][Cl]を用いて、重合温度が 160°C、重合時間が 5h であった。その条件で、粘度 0.16dL/g のメラミン樹脂が収率 80% で得られた。

[参考文献]

- 1) メラミン樹脂、安倍通夫著、日刊工業新聞社出版(1961 年)
- 2) “イオン液体Ⅱ 一驚異的な進歩と多彩な近未来”、大野弘幸著、CMC 出版 (2006 年)。
- 3) Y.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S.Shaplov, K. A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Y.G. Urman, *Polymer*, **45**, 5031 (2004).
- 4) M. Yoneyama and Y. Matsui, *High Perform. Polym.*, **18**, 817 (2006).