

セシウム塩触媒を用いた脂肪族ジアミンと二酸化炭素とからの ポリウレアの合成

群馬大院理工 米山 賢、群馬大工 西田 悠人

【要旨】

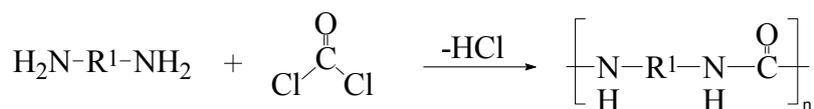
価格面でイオン液体より有意性のあるセシウム塩触媒を用いて、脂肪族ジアミンと二酸化炭素 (CO₂) とからのポリウレア合成について検討した。その結果、セシウム塩触媒として水酸化セシウムや炭酸セシウムが優れており、特に炭酸セシウムでは、NMP 中、CO₂ (4 MPa)、190 °C で 36 h 反応させる事で、固有粘度 : 0.46 dl/g のポリウレアが収率 88% で得られた。それらの値はイオン液体を用いた場合よりも高く、この重合における触媒能は、炭酸セシウムがイオン液体より優れている事が分かった。

1 緒言

ポリウレアの代表的な合成方法としては、二つの方法が知られている。一つ目は、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による合成方法である (Scheme 1)。二つ目は、ホスゲンとジアミンとの重縮合による合成方法である (Scheme 2)。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。また、ホスゲンは化学兵器に用いられる程毒性の高い化合物である。そのため、安全性に対する要求が高まるにつれて、ホスゲンやジイソシアネートに頼らない新しいポリウレア合成が望まれている。

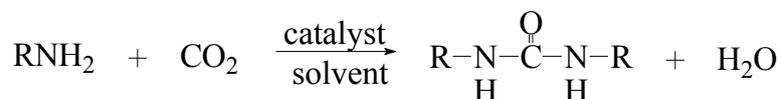


Scheme 1. Synthesis of polyureas from diisocyanates and diamines



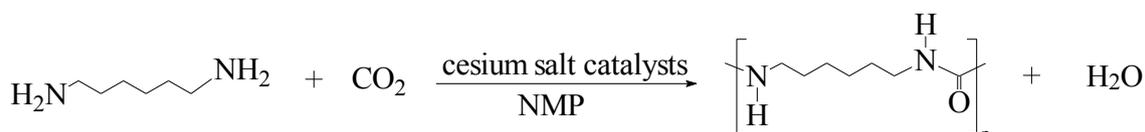
Scheme 2. Synthesis of polyureas from diamines and the phosgene

それを実現する有力な反応として、アミンと二酸化炭素 (CO₂) とからのウレア合成がある (Scheme 3)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。これらの反応では、セシウム塩や 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体が反応中間体であるカルバミン酸アニオン (RNHCOO⁻) の安定性を向上させる事によりアミンとの脱水反応を円滑に進行させている。



Scheme 3. Synthesis of ureas from amines and CO₂ with catalysts

当研究室では、この様な反応の中でイオン液体を触媒兼溶媒として用いる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た。その結果、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([bmim][Cl])を用いる事で粘度 0.25 dl/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、イオン液体同様に触媒として有用なセシウム塩を用いて脂肪族ジアミンと CO₂ からのポリウレア合成を同様に検討した (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthesis of polyureas from 1,6-hexamethylenediamine and CO₂

2 実験

ステンレス製オートクレーブに、炭酸セシウム 0.1998g (10 mol%)、1,6-ヘキサメチレンジアミン 0.6972 g (6 mmol)、NMP 2 ml を秤量し、二酸化炭素雰囲気下 (4 MPa)、190 °C で 36 h 攪拌した。反応後、室温まで放冷し、反応溶液を蒸留水へ投入した。析出した生成物は、よく碎いてろ過し、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選択し、様々な重合条件について検討した。様々なセシウム塩 (塩化セシウム CsCl, フッ化セシウム CsF, 水酸化セシウム CsOH, 炭酸セシウム Cs₂CO₃) を用いてポリウレアを合成した結果、セシウム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 を用いると高分子状の生成物が得られた (Table 1)。

Table 1 Effect of catalysts on polymerization in NMP^{a)}

catalysts	yield (%)	η _{inh} (dl/g) ^{b)}
-	3	-
CsCl	2	-
CsF	35	0.07
CsOH	72	0.29
Cs ₂ CO ₃	63	0.31

a) 1,6-hexamethylenediamine (6 mmol), CO₂ (4 MPa), NMP (2 ml), catalyst (25 mg), 36 h, 170 °C.

b) measured at a concentration of 0.5 g/dl in H₂SO₄ at 30 °C.

得られた生成物の構造を IR 吸収スペクトル法により確認した。Figure 1 に代表として CsOH を用いて合成された化合物の IR スペクトルを示す。

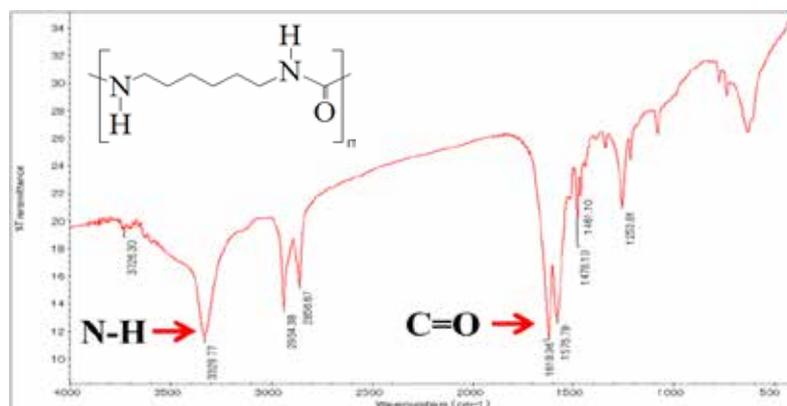


Figure 1 FT-IR spectrum of polyurea prepared from 1,6-hexamethylenediamine and CO₂ (4 MPa) in NMP with CsOH at 170 °C for 36 h.

この IR スペクトルでは、3328 cm⁻¹にウレア結合の NH 伸縮振動に起因する吸収ピークが、1618 cm⁻¹に C=O 伸縮振動に起因する吸収ピークが観察される事から、得られた化合物が目的のポリウレアである事が分かった。CsOH や Cs₂CO₃ を用いて得られたポリウレアの粘度はいずれも 0.3 dl/g 程度であり、大きな差が認められなかった。そこで、両セシウム塩の添加量を変えて重合を行った。その結果、CsOH では、得られるポリウレアの収率及び粘度に添加量によって大きな違いはなく、バラつきも大きかった (Figure 2)。それに対して、Cs₂CO₃ では、収率が 10 mol%で、粘度が 15 mol%で最も高い値となり、明確な傾向が観察された (Figure 3)。しかし、両者の粘度および収率を比較しても、そこに明確な優劣は認められなかった。

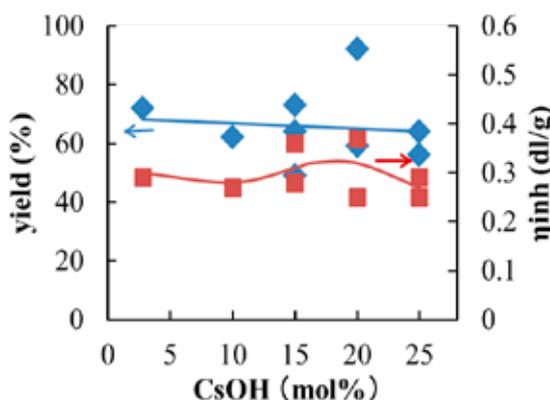


Figure 2 Effect of amount of CsOH on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine and CO₂ (4 MPa) in NMP at 170 °C for 36 h.

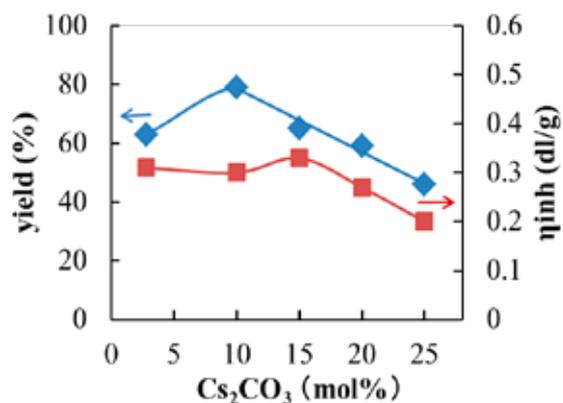


Figure 3 Effect of amount of Cs₂CO₃ on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine and CO₂ (4 MPa) in NMP at 170 °C for 36 h.

次に、より安価である Cs_2CO_3 を用いて、反応温度について検討した (Figure 4)。その結果、反応温度が $160\text{ }^\circ\text{C}$ より高くなるに従い、ポリウレアの収率および粘度共に上昇していった。ただし、あまり高温では油浴の温度を安定に保つ事が難しかった。

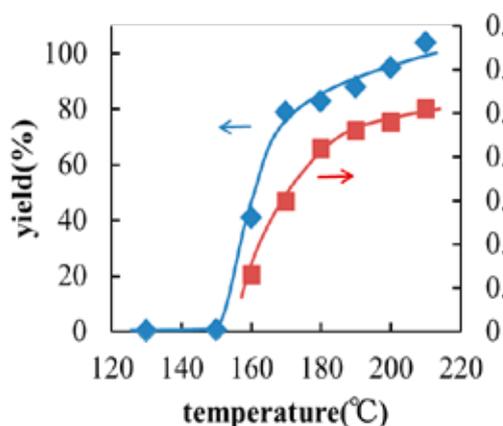


Figure 4 Effect of reaction temperature on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine and CO_2 (4 MPa) with Cs_2CO_3 (10 mol%) in NMP for 36 h.

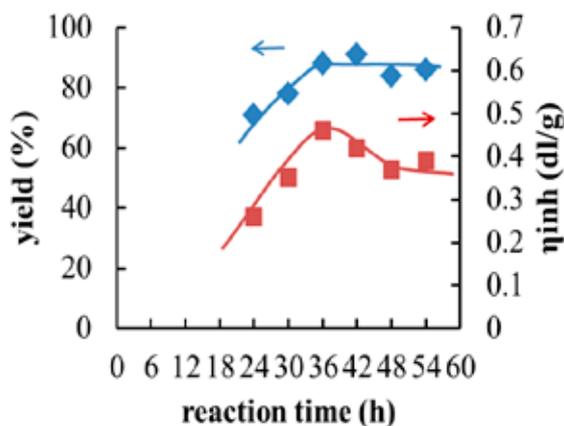


Figure 5 Effect of reaction time on polymerization of 1,6-hexamethylenediamine and CO_2 (4 MPa) with Cs_2CO_3 (10 mol%) in NMP at $190\text{ }^\circ\text{C}$

そこで、重合温度 $190\text{ }^\circ\text{C}$ として、得られるポリウレアの収率および粘度への重合時間の影響を検討した。Figure 5 に示す様に、収率は 36 h まで上昇し、36 h 以降で一定の値となった。それに対して、粘度は、同様に 36 h まで上昇したが、36 h 以降では反対に低下してしまった。これは、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に、副生した水は系中に留まる事となり、ある程度反応が進行するとその水が逆反応である加水分解を引き起こし、得られるポリウレアの粘度が低下したと考えられる。

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選択し、様々な反応条件 (触媒、触媒量、反応時間、反応温度) を検討したところ、セシウム塩触媒として Cs_2CO_3 を 1,6-ヘキサメチレンジアミンに対して 10 mol% 用い、 CO_2 圧力を 4 MPa、 $190\text{ }^\circ\text{C}$ で 36 h 重合する事によって、粘度 0.46 dl/g のポリウレアが収率 88% で得られた。 Cs_2CO_3 を触媒として得られるポリウレアの分子量がイオン液体 [bmim][Cl] を用いた場合よりも高いことから、脂肪族ジアミンと CO_2 よりポリウレア合成において、 Cs_2CO_3 が有用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).