

トリアジンをコアとする3官能チラン化合物の合成と硬化物の特性

岩手大理工 ○佐竹美祐、塚本匡、大石好行、芝崎祐二

【Abstract】 A novel tris(eugenol-episulfide) resin (TEU-ES) was synthesized through a three-step synthesis using eugenol and cyanuric chloride as starting materials. The films were fabricated by mixing the resin with a curing agent, followed by hot-pressing. Compared to the epoxy counterparts (TEU-EP), the coloration of the TEU-ES film was slightly stronger, and the light transmittance of the cured material was reduced. However, the average refractive index and Abbe number of the TEU-EP film were 1.626 and 24.7 2 at D-line, respectively, while those of the TEU-ES film were 1.644 and 22.2, respectively. This is due to the introduction of sulfur, a substituent with a high refractive index, into the structure by thiirane. As a result, the TEU-ES synthesized in this study is expected to be an excellent biobased high-refractive index material.

【要旨】 自然由来であるオイゲノールと塩化シアヌルを出発物質とし、3段階の合成を経てトリスオイゲノールエピスルフィド (TEU-ES) を合成した。その後硬化剤と混合し、ホットプレス法によってフィルムを作製した。作製したフィルムは TEU-EP に比べ、TEU-ES では着色がやや強く、硬化物の光透過性も低下した。しかし屈折率測定では、TEU-EP フィルムの平均屈折率は 1.626、アッペ数は 24.7 である一方、TEU-ES フィルムは、平均屈折率が 1.644、アッペ数は 22.2 であり、屈折率の向上が認められた。これはチラン化によって高屈折率置換基である硫黄が構造中に導入されたためであると考えられる。これらの結果より、本研究で合成した TEU-ES は優れたバイオベース高屈折率材料になると期待できる。

【緒言】 ビスフェノールエポキシ樹脂は塗料、電子材料、接着剤に使用される重要な工業材料であるが、近年の低炭素社会に向けて植物由来の新たな材料開発が求められている。最近、オイゲノールを原料とするエポキシ樹脂が開発され、ビスフェノール型同様の良好な熱特性を示すことがわかった。高屈折の分子設計には、硫黄や芳香環を導入することが有効であり、現在は特に硫黄の導入が一般的になっている。本研究ではオイゲノールエポキシ樹脂の酸素を硫黄で置換したエピスルフィド樹脂の合成と熱硬化挙動、樹脂の特性について調べることを目的とした。

【実験】 塩化シアヌルに3当量のオイゲノールをクロロホルム/水酸化ナトリウム水溶液中で 25 度 3 時間、60 度 4 時間反応させて、二重結合を3つ有するトリスオイゲノール (TEU) を白色粉末として合成した。続いて得られた TEU を塩化メチレン中に溶解させ、メタクロロ過安息香酸を用いて室温 5 日間反応させることでエポキシ化し、トリスオイゲノールエポキシ化体 (TEU-EP) を白色固体として得た。最後に THF/メタノール中でチオウレアを用い、18-クラウン-6-エーテルを触媒として 60 度 1 日反応させることでエポキシ部分のエピスルフィド化を行い、目的とするトリスオイゲノールエピスルフィド化体 (TEU-ES) を合成した (Figure 1)。

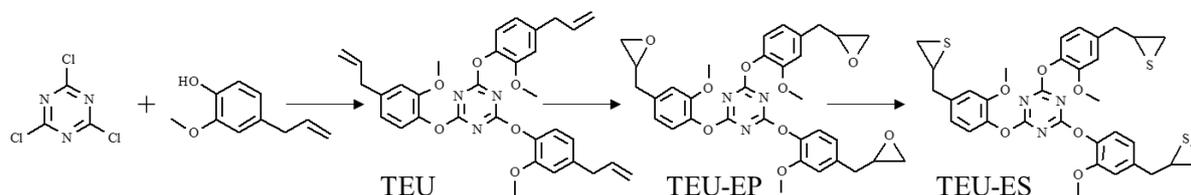


Figure 1. Synthesis of TEU-EP and TEU-ES

また熱硬化挙動を調べるため、TEU-EP との比較を行った。熱硬化反応は、硬化剤として 3,3'-ジアニソジフェニルスルホン (33'DDS) を設定量混合し、140°C から 200°C の各条件でホットプレス法によりフィルムを作製した。硬化物の評価は TG-DTA、DSC、DMA を用いた。

【結果と考察】 TEU-EP は既報に従い収率 47% で合成した。また、TEU-ES はチオウレアをスルフィド化剤として収率 86% で合成した。生成物の構造解析は IR、NMR、HMQC により行った。TEU-EP と TEU-ES の ¹H-NMR の結果を右に示す (Figure 3)。TEU-EP ではエポキシ環に由来する e,d,f のシグナルが 2.5-3.2 ppm 付近に観測され、エピスルフィド化した後の TEU-ES では e,d,f のシグナルが 2.5-3.1 ppm 付近で 4 本に分かれ、高磁場側にシフトしていることが分かる。このことから、生成物が適切に合成できたことを確認した。

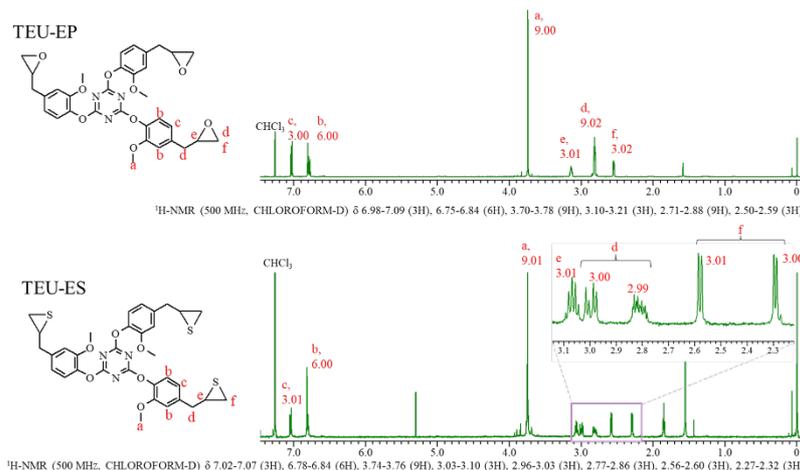


Figure 2. ¹H-NMR of TEU-EP and TEU-ES (CDCl₃).

Table 1. Thermal properties of TEU-EP and TEU-ES determined by TGA

	$T_{d5\%}$ (°C) ^{a)}		$T_{d10\%}$ (°C) ^{a)}		Char yield (%) ^{b)}	T_g (°C) ^{c)}
	In N ₂	In air	In N ₂	In air		
TEU-EP	292	273	314	299	26.8	-
TEU-EP cure	317	318	333	337	31.1	166
TEU-TS	279	275	289	290	31.8	-
TEU-TS cure	274	278	283	288	35.8	112

a) 5% and 10% weight loss temperatures by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min. b) At 800 °C in N₂. c) By DSC in nitrogen at heating rate 10 °C/min.

Table 1 に熱重量測定の結果を示す。チイラン化した TEU-ES の 5%、10%質量減少温度は TEU-EP よりも低下していることが分かる。このことからチイラン化した TEU-ES を硬化すると熱的耐性が約40°C低下してしまうが、それでも 250°C以上での高温下での使用に耐えることができる。

Table 2. Film properties of TEU-EP and TEU-ES

Run	Rate (:DDS)	Temp	Thickness (μm)	λ_{cutoff} (nm)	Image
1	4:3	140 °C 1h, 180 °C 5h	87	357	Run 1
2	1wt%	140 °C 1h, 180 °C 5h	88	368	Run 2
TEU-ES 3	1wt%	40,60,80 °C 1h, 100 °C 3h	58	-	Run 4
4	1wt%	100 °C 3h, 140 °C 3h	66	309	Run 5
5	1wt%	140 °C 3h, 200 °C 3h	60	354	TEU-EP
TEU-EP	4:3	140 °C 1h, 180 °C 5h	55	353	

Figure 3. TEU-EP and TEU-ES film

さらに Table 2 に示す処方にて硬化剤と混合した TEU-ES, TEU-EP の粉末をホットプレスによって硬化させた。作製したフィルムの写真を Figure 3 に示す。得られた硬化フィルムは黄透明でやや脆かった。Run 3 は十分に硬化が進行せず、粉々になってしまいフィルムとして得ることができなかった。この原因として、ホットプレスをする際の最終硬化温度が低く、重合が十分に進行しなかった可能性が考えられる。

Figure 4 に UV-vis 分光法による透過率の測定結果を示す。最も透過率が高いのは TEU-EP のフィルムであり、TEU-ES のフィルムでは Run 4 の透過率が最も優れていた。このことから、最終硬化温度が低いほどフィルムが着色しにくく、透過率が高くなり、さらにカットオフ波長が低くなるのではないかと考えた。TEU-EP に比べ、TEU-ES では着色が強く、また、硬化物の光透過性も低下したことから、硬化反応の進行が適切に行われず、樹脂中に多数の末端置換基が残存し、それが酸化により着色を誘起してしまったのではないかと考える。それに加えて、今回のフィルム作製ではフィルムの厚みにばらつきが生じており、厚みが大きいと透過率が低くなる傾向がみられた。正しい測定結果を得るためにはフィルム作製の際に厚みを均一にする必要があると考えられる。

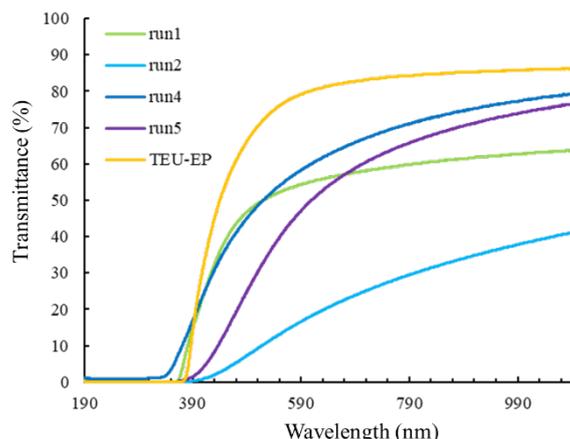


Figure 4. UV-vis spectra of TEU-EP and TEU-ES

Table 3. Refractive index of TEU-EP and TEU-ES

	Thickness (μm)	Mode ^{a)}	n_F ^{b)}	n_d ^{b)}	n_c ^{b)}	v_d ^{c)}	n_{ave} ^{d)}	ϵ ^{e)}
TEU-EP	55	TE	1.6452	1.6272	1.6198	24.7		
		TM	1.6439	1.6258	1.6182	24.35	1.6263	2.64
		Δn	0.0013	0.0014	0.0016			
TEU-ES run1	87	TE	1.6664	1.6449	1.6374	22.2		
		TM	1.6650	1.6433	1.6356	21.9	1.6438	2.70
		Δn	0.0014	0.0016	0.0018			

Table 3 には硬化フィルムの屈折率測定結果を示す。TEU-EP フィルムの平均屈折率は1.626、アッペ数は 24.7 であった。一方、TEU-ES フィルムは、平均屈折率が 1.644、アッペ数は 22.2 であった。硫黄原子は酸素原子よりも原子屈折が大きいことから、チイラン化することによって硬化フィルムの屈折率は上昇したと考えられる。また屈折率の波長分散性を示すアッペ数は、一般には酸素を硫黄に置換することで改善するが、今回の実験ではその効果は認められなかった。

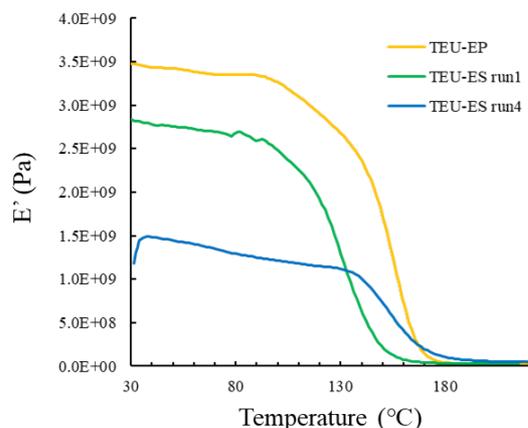


Figure 5(a). DMA of TEU-EP and TEU-ES

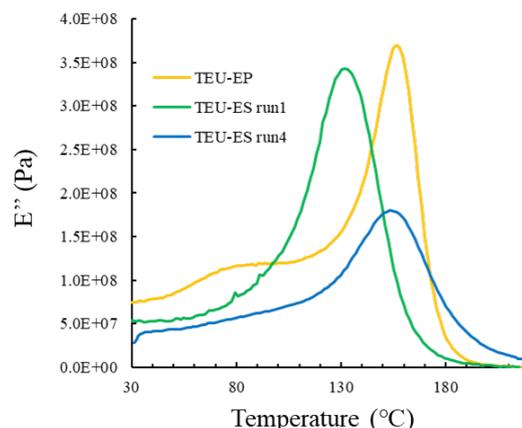


Figure 5(b). DMA of TEU-EP and TEU-ES

Figure 5 に DMA で測定した貯蔵弾性率 E' (a)、損失弾性率 E'' (b)、損失正接 (c) のグラフを、**Table 4** にはそれらの結果をまとめたものを示す。TEU-EP と比較して、TEU-ES と硬化剤を4:3で混合した run 1 はガラス転移温度が約 15 度低下しているが、硬化剤を1%で添加した場合の run 4 ではガラス転移温度は TEU-EP と同程度の値かそれよりも高くなった。この結果より、TEU-ES も TEU-EP と同様の熱耐性があると考えられる。

【結論】 自然由来のオイゲノールと塩化シアヌルを出発物質とし、3 官能のチイラン化合物である TEU-ES の合成に成功した。また、硬化剤を用いてフィルムを作製し、TEU-EP フィルムの屈折率 1.62 と比較して、屈折率が 1.64 と改善された。今後は硬化剤を混合する割合を検討するほか、チオールなどの硫黄を多く含む硬化剤を用いたフィルム作成を行うことで、さらに屈折率の改善を行いたいと考えている。この新規エピスルフィド化合物 TEU-ES はバイオベースの新規高屈折材料になる可能性を秘めている。

【参考文献】

Jintao Wan, et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2869–2880
 R. Eisavi, et al, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2011**, 186, 1902-1909
 B. I. El-Eswed, et al, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem, 1996, 24, 325-340

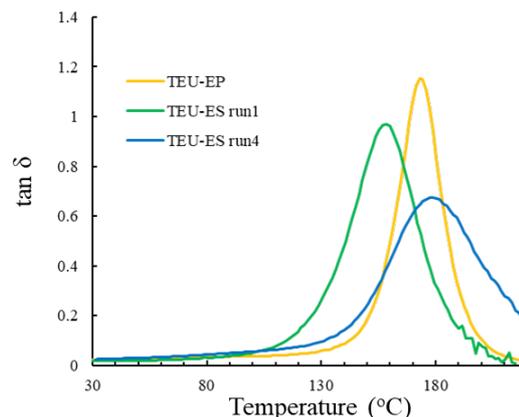


Figure 5(c). DMA of TEU-EP and TEU-ES

Table 4. Thermal properties of TEU-EP and TEU-ES determined by DMA

	T_g (°C)			Thickness (μm)
	E' (Pa)	E'' (Pa)	$\tan \delta$	
TEU-EP (4:3)	145.6	157.9	172.9	55
TEU-ES run1 (4:3)	126.3	131.8	158.4	87
TEU-ES run4 (1wt%)	142.9	153.4	177.4	66