

固体分散相を利用したエポキシ樹脂材料の製造

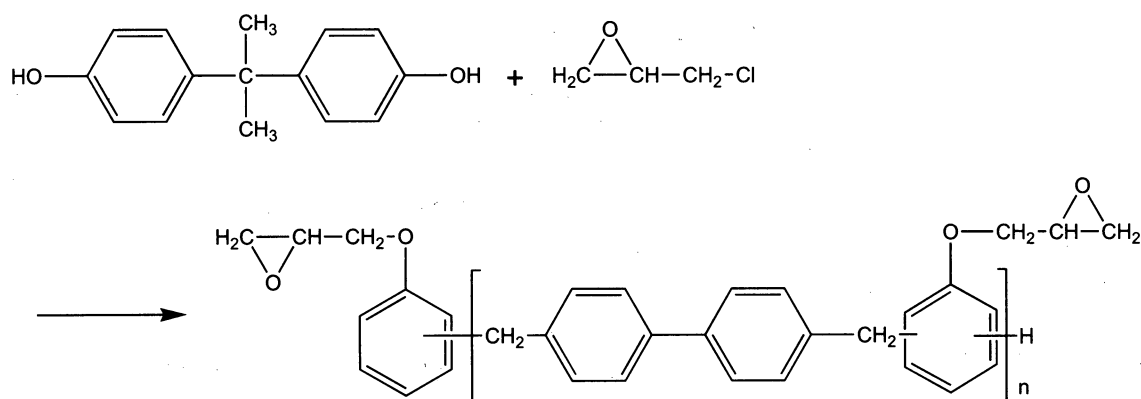
報告者 理工学部機械工学科 教授 森本純司

共同研究者 理工学部応用化学科 講師 佐々木洋

1. 背景

地球環境の保全のために製品寿命を伸ばす工夫が必要とされ、化学分野においてはより高機能な製品が求められている。同時に有害化学物質リスク削減基盤技術の確立を目指し、インプラント技術（製造、使用段階において、リスクの少ない化学物質への代替、反応工程中における副生成物、有害化学物質の発生を抑制するプロセスへ転換する技術）およびエンドオブパイプ技術（製造プロセス等で使用、生成した有害化学物質等を煙突や排水という最後の段階で回収、無害化等する技術）の研究が推奨されている。われわれが開発してきたハロゲン化炭化水素代替粉体（固体分散相）を用いたエポキシ化反応は、「半導体製造に欠かせない高機能な樹脂を製造すること」および「有害化学物質リスク削減のためのインプラント技術に対応していること」から、社会的ニーズにマッチしたものであると言える。

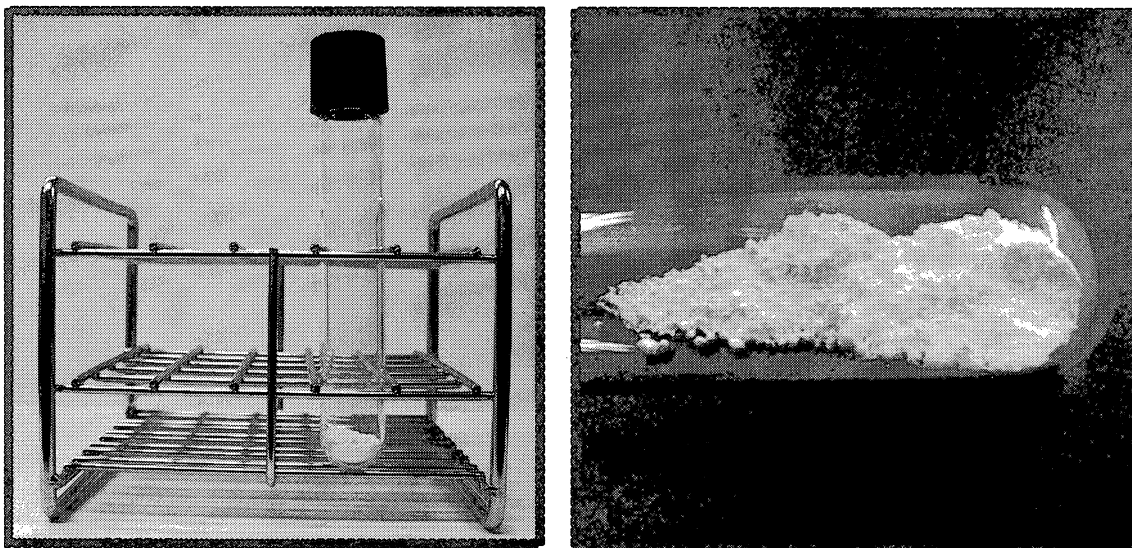
半導体製造に用いる高機能エポキシ樹脂を得る一つの方法としてはハロゲンフリーな樹脂材料の製造が挙げられる。一般的なエポキシ樹脂では下に示すような反応が用いられる。



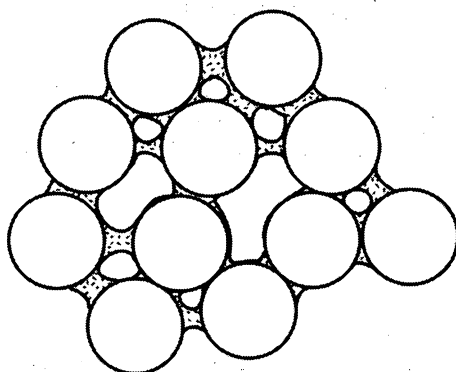
この反応を利用する場合には樹脂材料中にハロゲン（塩素：Cl）が残存するために、半導体製造時に絶縁不良などを引き起こす可能性がある。そこで過酸化水素によるオレフィン部のエポキシ化を行う必要がある。

前述の過酸化水素によるエポキシ化反応を、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いずに実施することが環境へのリスク削減のために必要である。そこで代替粉体が満足すべき化学的特性および物理的特性を明らかにすること、および代替粉体を特定していくことが必要であ

る。下に実験室レベルで反応活性評価実験の外観を示す。反応は見かけ上、粉体状態を保持したまま進行する。



乾燥粉体層は固体粒子が充填され、粒子間の空間が気体に満たされているが、液体の反応基質を加えた場合には、空間に気体と液体の両者が存在する。液体の存在割合によって4つに分類されるが、ハロゲン粉体を用いた反応プロセスは乾燥粉体からペンジュラー状態（懸垂相ともいう。粒子間の接触点でレンズやリング状に存在し、液相は相互の連結関係



(a) ペンジュラー状態

はない。) があると予測している。この確認と粉体上を反応基質および生成物がどのように物質移動しているのかを明らかにし、工業生産に適した反応条件を求める必要がある。

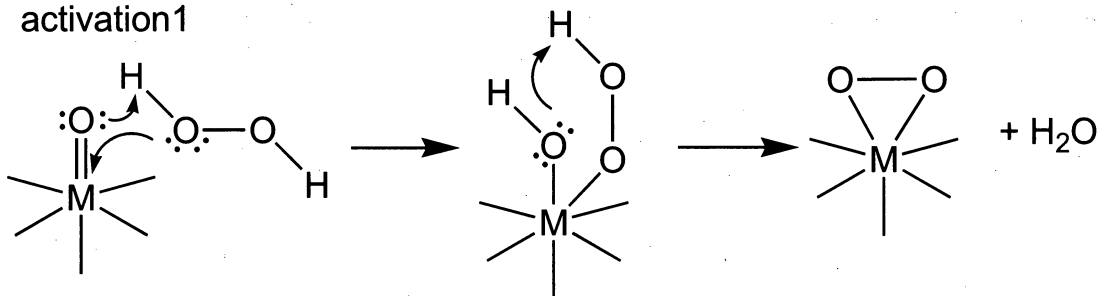
2. 目的

2-1 高機能エポキシ樹脂材料の製造プロセスに適した触媒合成

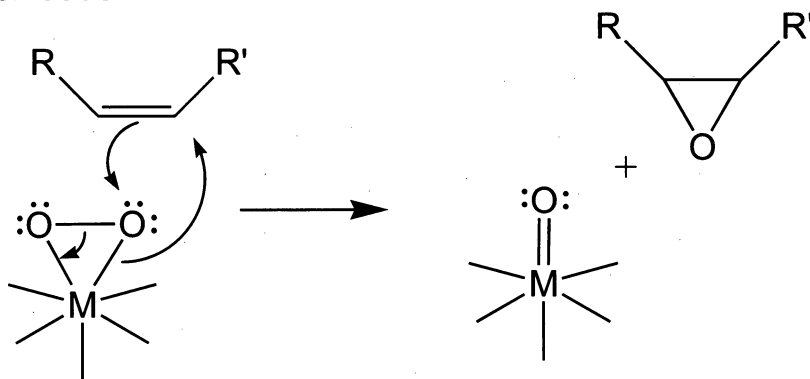
粉体分散媒を用いたエポキシ化反応の反応機構は下記のように想定される。

Activation of polyoxometalate to peroxo species by H₂O₂, M=W, Mo, V

activation 1



epoxidation 1



この反応に適したポリ酸塩触媒を合成し、その活性評価を行い製造プロセスに適したポリ酸塩触媒の構造およびその合成方法を検討する。

2-2 有害化学物質リスク削減インプラント技術に用いる粉体の開発

エポキシ化反応を進行させる上で、ハロゲン化炭化水素などの有害化学物質を溶媒とする代わりにアパタイト類（フルオロアパタイト：FAp, ハイドロキシアパタイト：HAp など）を粉体分散相が利用可能であることが明らかにされている。想定するエポキシ化反応を工業化するには、さらに安価な粉体材料が望まれる。FAp および HAп の化学的特性および物理的特性を測定し、粉体分散媒として必要な特性要因を見いだす。さらに特性要因を満足する粉体材料を特定する。

3. 研究組織

研究代表者・研究グループ組織担当・ハロゲン化炭化水素代替粉体（固体分散相）物性評価担当：森本純司（理工学部機械工学科・教授）

共同研究者・触媒合成および反応評価担当：佐々木洋（理工学部応用化学科・講師）

共同研究者・触媒合成および反応評価担当：射手矢勝真（総合理工学研究科物質系工学専

攻・博士後期課程 3 年)

共同研究企業：石川ペイント株式会社

学外共同研究者・触媒固定化および触媒評価担当：安原圭典（石川ペイント株式会社・技術部）

4. 研究方法

4-1 ポリ酸塩触媒合成

ハロゲン化炭化水素溶媒代替粉体を用いたエポキシ化反応に適した触媒として、カチオン部にセチルピリジニウム（ヘキサデシルピリジニウム： $C_{16}H_{33}C_5NH_5^+$ ）を有するものが高活性であることを見いだしている。平成 18 年度の研究においては骨格構造の異なる 3 つのポリ酸イオン（アニオン） $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ 、 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ から触媒塩を合成した。

4-2 ハロゲン化炭化水素代替粉体（固体分散相）評価

FAP 固体分散相は太平化学産業（株）から購入したものを、そのままオートデシケーター（室温・RH30%）に保存し、実験に供した。HAp 固体分散相は太平化学産業（株）製の HAp, HAp-100, HAp-200, HAp-300 積水化成工業（株）製の Apamicron およびペンタックス（株）製の HAp-80 μm , HAp-20 μm を FAP と同条件で保存し実験に供した。

固体分散相の結晶性評価には XRD 測定を行った。XRD 装置は CuK α を線源としたリガク（株）製 RINT2500 型を用いた。測定はスキャンスピード $2\theta - 2^\circ / \text{min}$ 、サンプリング幅 0.010° の条件で行った。

固体分散相の粒子形状の観察および粒子サイズの測定にはオリンパス（株）製 BH-2 型金属顕微鏡および DP12 型画像撮影装置を組み合わせ使用した。固体分散相はアリザリンレッドのアセトン飽和溶液で染色し、オイキッドでプレパラートを作成し、測定に用いた。不定形の固体分散相の粒子径は、得られた画像から短径 (x_b) および長径 (x_l) を測定し、その平均値の分布範囲で表した。また、その形状は形状指数に長短度 ($\phi_{lb} = x_l/x_b$) を用いて表現した。球状の固体分散相の二次粒子サイズは、得られた画像の粒子投影像の直径を算出し、その平均値の分布範囲で表した。

4-3 反応活性評価

エポキシ化反応の反応性評価には、内部標準物質となる 10 mol% のペンタデカン（東京化成工業（株）製特級試薬）を含有するシクロオクテン（東京化成工業（株）製一級試薬）を反応基質として調製し、反応に供した。ねじ口試験管（ $\phi 15 \times 150 \text{ mm}$ ：内容量 15 cm^3 ）に 0.25 g-固体分散相、0.005 mmol-触媒（反応基質に対して 1 mol%）、および 1.25 mmol-urea- H_2O_2 を加えて混合した後、 0.08 cm^3 -反応基質（シクロオクテンを 0.5 mmol 含有）を染み込ませて、試験管ミキサーで混合し 25°C のインキュベータに静置した。所定時間毎に固体相を試験管ミキサーで攪拌し、反応生成物を含む固体相試料の一部を分取した。ペンタ

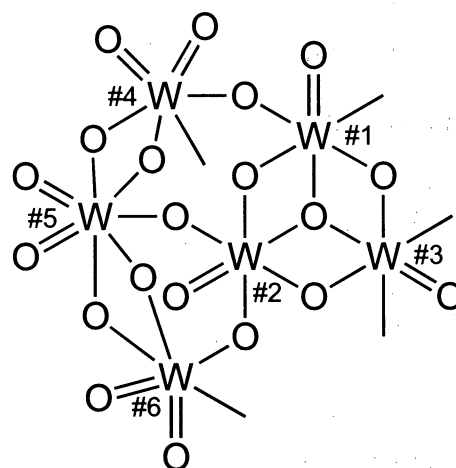
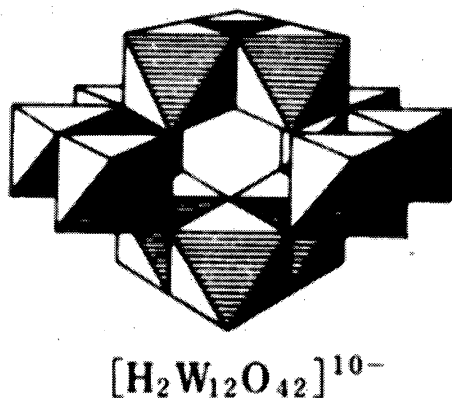
ン（東京化成工業（株）製特級試薬）を用いて、未反応の基質および反応生成物を抽出し、（株）島津製作所製 FID 型ガスクロマトグラフ GC-14B およびクロマトパック C-R6A で抽出液 $1 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$ の分析を行った。各成分の分離・定量分析にはジーエルサイエンス（株）製 TC-70 キャピラリー（ $30\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, $t = 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、プログラム昇温（ $40^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$ 保持, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇温, $170^\circ\text{C} - 2\text{min}$ 保持）, および気化室・検出器温度を 170°C に設定した。

5. 研究成果

5-1 固体分散相を用いたエポキシ化反応に適したポリ酸塩触媒の構造的特徴

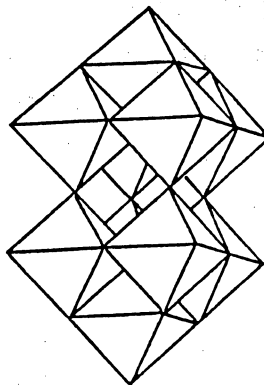
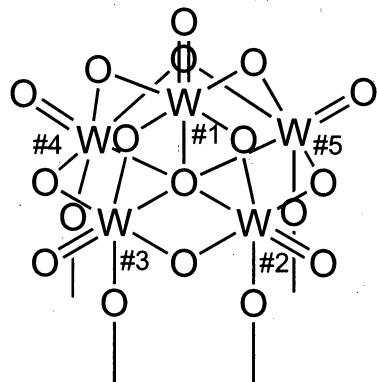
合成した 3 種類のポリ酸塩触媒 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{NH}_5)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{NH}_5)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{42}]$, および $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{NH}_5)_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ について、標準反応であるシクロオクテンのエポキシ化反応によって活性を比較した結果、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{NH}_5)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$ が最も活性が高いことが判明した。この触媒のポリ酸イオン $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ の八面体表示およびその結合スキームを示す。

Dodecatungstate structure $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-} : C_i$ symmetry

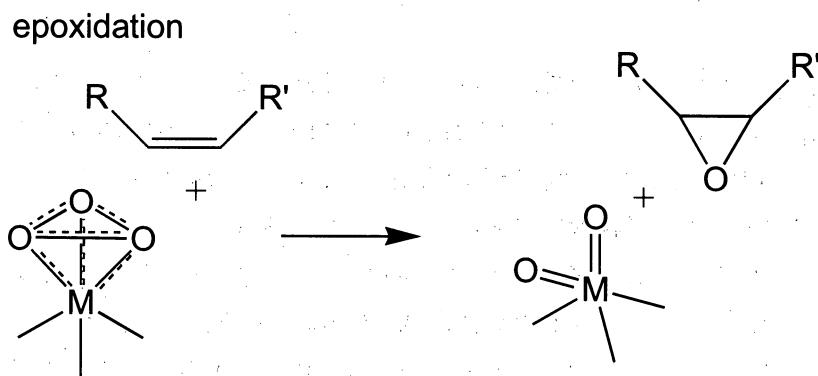
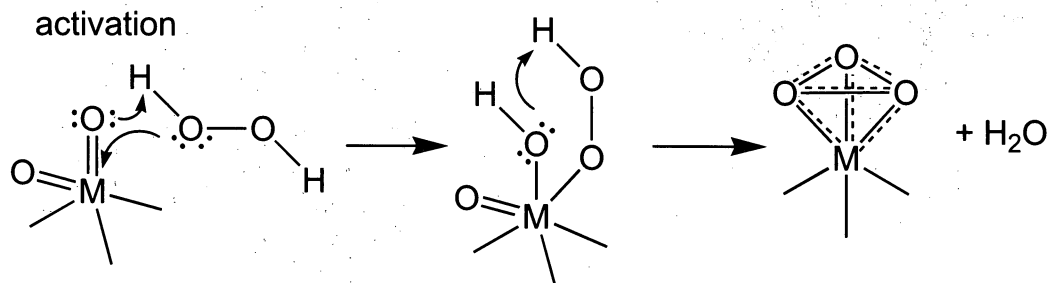


$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ は、結晶学的に C_i 対称にあるので、構造的特徴を記述するためには、全体の半分を説明する必要がある。結合スキーム中、W1, W2 および W3 に配位する 6 個の O 原子のうち、1 つのみが $\text{W}=\text{O}$ で記述される二重結合性を示すのに対して、W4, W5 および W6 には二重結合性の O 原子が 2 つ存在することが特徴的である。すなわち、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 1 分子当たり $\text{WO}_4(=\text{O})_2$ なる八面体サイトが 6 個存在する。反応活性の低い $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{NH}_5)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{42}]$ および $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{NH}_5)_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 触媒を形成するポリ酸イオンには $\text{WO}_4(=\text{O})_2$ サイトは存在せず、全て $\text{WO}_5(=\text{O})_2$ サイトで形成されている。次に $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ イオンの結合スキームと八面体表示を示す。

Decatungstate structure

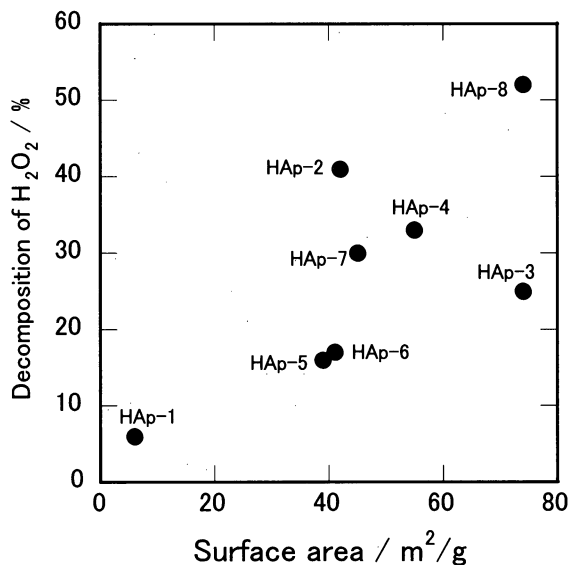


上記の二つのポリ酸イオンの骨格構造を比較すると、特に八面体サイトの相違が反応活性に大きく関与すると考えられる。酸化剤である H_2O_2 による触媒の活性化(activation)が第一段階であり、続いて反応基質のエポキシ化(epoxidation)が進行する。 $WO_5(=O)_2$ サイトが有利に働く理由としては次のような反応機構が考えられる。

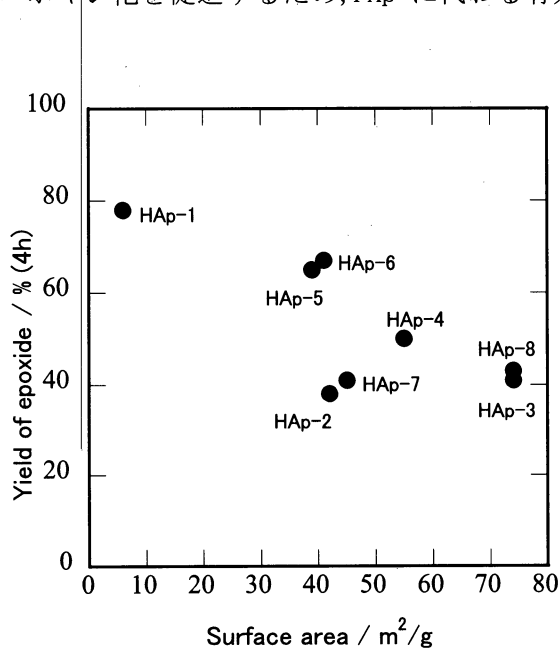


5-2 代替粉体（固体分散相）の特性

HAp 固体相は、結晶性が低く、表面積の大きなものほど、固体酸化剤 $\text{urea-H}_2\text{O}_2$ の固相分解反応を促進する（下図）。



これは活性サイトとなる表面水酸基の量の増加によると考えられ、一般的な固相表面の活性サイトを利用する固相-液相あるいは固相-気相不均一反応と同様の傾向である。 $\text{urea-H}_2\text{O}_2$ の分解反応の場合とは逆に、無溶媒固相系エポキシ化反応の固体分散相として用いる場合には、結晶性が高く表面積が小さい FAp に類似した形状の HAp が、エポキシ化触媒反応の促進効果が高い。結晶性が高く表面積が小さい HA-1p 粉体が過酸化水素の分解が起こりにくく、しかもエポキシ化を促進するため、FAp に代わる有効な固体分散相となる（下図）。



6. 今後の展開

6-1 ポリ酸塩触媒の二次・三次構造の制御

粉体分散媒（固体分散相）を用いたエポキシ化反応に適したポリ酸塩触媒の一次構造（ポリ酸イオンの骨格構造）は推定することができたが、反応に適した対カチオン部の構造と組成については明らかではない。対カチオンの種類と組成を変えたポリ酸塩触媒を合成し、その触媒活性を評価する。活性の高い触媒を用いて樹脂材料のモデル化合物であるアリルフェニルエーテルのエポキシ化反応を検討する。

6-2 粉体分散相の気・液・固三相状態の制御

粉体分散相を用いたエポキシ化反応は、固・液・気の三相が共存した状況で進行する。固体である粉体間の空間体積は粉体分散媒の形状によって変化する。このためと加える反応基質と空間体積の比が大きく変化する場合、とりわけ空間体積に占める反応基質の体積が増加する場合には、現行では乾燥粉体状態からペンジュラー状態にあると推定されるのに対して、フェニキュラー状態あるいはキャピラリー状態に変化することが予測される。検討しているエポキシ化反応の反応機構によれば、第一段階が H_2O_2 による触媒の活性化過程、第二段階が活性化触媒による反応基質のエポキシ化過程となるため、触媒周囲が反応基質に被覆されるような状態では、第一段階過程が妨害され反応活性が低下することが考えられる。このことを実験的に確認し、固体分散相の気・液・固相の占める割合を制御する。

6-3 アパタイト類以外の粉体分散相の検討（細孔径分布、濡れ性、粒子形の画像解析測定）

平成 18 年度は主としてアパタイト系粉体の化学的および物理的特性に関する知見を得ることができた。これを元にして、工業的に安価な粉体の適合性を検討する。また、物理的特性として、細孔径分布、濡れ性および粒子形の画像解析測定を行う。