

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22215

研究課題名(和文) B-N配位結合を駆使したアミン硬化エポキシ樹脂の革新的化学修飾法の開発

研究課題名(英文) Development of Innovative Chemical Modification Method of Amine-cured Epoxy Resin Using B-N Bond

研究代表者

大塚 英幸(Otsuka, Hideyuki)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：00293051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：アミン硬化エポキシ樹脂中のジエタノールアミン骨格とフェニルボロン酸の縮合反応により生成する、ジオキサザボロカン骨格は、ホウ酸とヒドロキシ基の縮合反応による共有結合形成に加えて、B-N配位結合(窒素の孤立電子対がホウ素の空軌道へと流れ込む)により安定化され双環状付加体となるため、ボロン酸誘導体はエポキシ樹脂に強固に結合できることを見出した。さらに、アミン硬化エポキシ樹脂とフェニルボロン酸との反応を、次世代型フェノール樹脂として注目されているポリベンゾオキサジンとフェニルボロン酸との反応系に展開し、硬化後のポリベンゾオキサジンを後天的に改質できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エポキシ樹脂は三次元架橋高分子であり、詳細な構造解析なども難しく、その後天的化学修飾は極めてチャレンジングなターゲットであった。本研究ではこれまでとは全く異なるアプローチで、B-N配位結合を駆使したアミン硬化エポキシ樹脂の革新的化学修飾法の開発することができた。さらに、次世代型フェノール樹脂として注目されているポリベンゾオキサジンとフェニルボロン酸との反応系に展開し、硬化後のポリベンゾオキサジンを後天的に改質できた。一連の研究成果は、新しい学術分野の開拓という視点のみならず、将来の産業応用展開も含めて、大きな波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：The dioxazaborocane skeleton generated by the condensation reaction of a diethanolamine skeleton in amine-cured epoxy resin and phenylboronic acid is stabilized by a B-N coordination bond in addition to the covalent bond formation by the condensation reaction of the boric acid and hydroxy groups to form a bicyclic structure. Furthermore, the reaction of amine-cured epoxy resin with phenylboronic acid was extended to the reaction system of polybenzoxazine, which is attracting attention as a next-generation phenolic resin, with phenylboronic acid, and it was found that polybenzoxazine after curing can be chemically modified by boronic acid derivatives.

研究分野：高分子化学

キーワード：エポキシ樹脂 高分子反応 化学修飾 フェニルボロン酸 ポリベンゾオキサジン

1. 研究開始当初の背景

エポキシ樹脂は、3員環エーテルであるエポキシ基を有する多官能性化合物とアミンに代表される硬化剤との重付加反応を利用して合成される架橋高分子である。高強度・絶縁性・耐熱性・耐摩耗性・耐薬品性・接着性など多くの特徴を備えた高性能、多機能樹脂として、接着剤・塗料・電子部品・複合材料など、広汎な用途に利用されている。エポキシ樹脂に関する科学技術はかなり成熟しているが、硬化後の化学修飾や物性変換の難しさ、さらに分解性の低さは長年の大きな課題となっている。従来、アミン硬化エポキシ樹脂中の水酸基およびアミン骨格は「様々な基体との間で高い接着性を発現するための極性官能基」としか考えられていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、エポキシ樹脂中の水酸基 アミノ基 水酸基という一連の官能基の並びを「ジエタノールアミン骨格」として捉え、この骨格と相補的な結合形成を実現できるフェニルボロン酸骨格を利用して革新的化学修飾と構造物性変換を目的とした。ジエタノールアミン骨格とフェニルボロン酸の縮合反応により生成する、ジオキサザポロカン (DOAB) 骨格は、ホウ酸とヒドロキシ基の縮合反応による共有結合形成に加えて、B-N 配位結合 (窒素の孤立電子対がホウ素の空軌道へと流れ込む) により安定化され双環状付加体となるため、ボロン酸誘導体はエポキシ樹脂に強固に結合できる (図1)。ボロン酸誘導体を介して、柔軟性のある分子骨格や多官能性分子骨格の導入により組成や架橋密度を変化させることで、エポキシ樹脂の剛直性/柔軟性の制御、エポキシ樹脂中への機能性官能基の導入、樹脂表面の改質、分解性の付与などが実現できる。また、フェニルボロン酸誘導体の量を制御することで、ジエタノールアミン骨格に由来したエポキシ樹脂本来の接着特性も維持できると期待される。

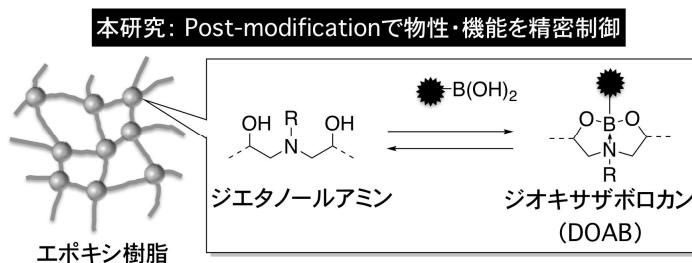


図1 本研究の目的とアプローチ

3. 研究の方法

アミン硬化エポキシ樹脂に関しては、A. 低分子モデル系・均一系と、B. 架橋高分子系の2つのステージに分けて研究を実施した。さらに、エポキシ樹脂の研究成果を、C. ポリベンゾオキサジン系にも展開した。

(A. 低分子モデル系・均一系)

低分子のモデル反応として、単官能性のエポキシ化合物 (2当量) とアルキルアミン (1当量) から生成するジエタノールアミン骨格に対してフェニルボロン酸誘導体との脱水縮合反応を試みることから実験を行った。

(B. 架橋高分子系)

低分子モデル系・均一系で得られた結果を踏まえて、架橋高分子系へと展開を図った。架橋構造を有するエポキシ樹脂中のジエタノールアミン骨格を標的としてフェニルボロン酸による精密化学修飾を行った。さらに、二官能性のフェニルボロン酸誘導体を利用する架橋密度変換を、末端にフェニルボロン酸誘導体を有するポリマーを利用することでグラフト化を、それぞれ検討した。また、反応溶媒系を適宜選択することで、架橋高分子内部あるいはエポキシ樹脂表面への化学修飾条件を探索した。

(C. ポリベンゾオキサジン系)

アミン硬化エポキシ樹脂とフェニルボロン酸との反応を、次世代型フェノール樹脂として注目されているポリベンゾオキサジン (PBZ) とフェニルボロン酸との反応系に展開した。具体的には、PBZ の後天的な精密改質を目的とし、ベンゾオキサジンの開環重合により形成するビスフェノールアミン骨格に着目した。ビスフェノールアミン骨格は低分子レベルにおいて、ボロン酸誘導体の脱水縮合により環化体であるジオキサアザポレシンを与えることが報告されている。この縮合反応を利用し、多様な構造のボロン酸誘導体を PBZ に修飾することで改質を行った。

4. 研究成果

2つのステージで得られた研究成果をそれぞれ示す。

(A. 低分子モデル系・均一系)

均一系の反応によって、縮合反応条件の検討、核磁気共鳴 (NMR) 測定等による構造確認、得られる縮合体の安定性および反応性の確認などを詳細に検討し、反応が期待通りに進行していることを確認した。この結果を受けて、高分子系に展開し、二官能性のエポキシ化合物とアルキル

アミンの重付加反応により生成するジエタノールアミン骨格を主鎖中に有する直鎖状高分子に対してフェニルボロン酸誘導体との脱水縮合反応を検討した。均一系において、NMR による DOAB 構造生成の確認と定量、分子量変化、溶解変化などを系統的に評価し、高分子系においても反応が期待通りに進行していることを確認した。

(B. 架橋高分子系)

アミン硬化エポキシ樹脂に関しても、蛍光性部位を有するボロン酸誘導体で処理することで化学修飾に成功した。力学物性の評価は引張試験や熱機械分析に基づき評価を行い、架橋高分子系においても、反応が期待通りに進行していることを確認した。

(C. ポリベンゾオキサジン系)

単官能性のベンゾオキサジンの開環重合により直鎖状の PBZ を合成し、高分子鎖中の BHBA 骨格とボロン酸の反応性を検討した。次に、二官能性のベンゾオキサジンの開環重合により架橋 PBZ を合成し、ボロン酸誘導体による修飾を検討した。

PBZ と 4-メチルフェニルボロン酸の混合溶液に対し核磁気共鳴スペクトル測定を行った結果、ビスフェノールアミン骨格とボロン酸の縮合物由来である新たなピークが観測された。また、PBZ とジボロン酸の混合溶液に、反応で生成する水を捕捉するためのモレキュラーシーブスを加えたところ、PBZ が架橋されたゲルが生成した。以上より分子鎖中のビスフェノールアミン骨格とボロン酸の反応が進行することが確認された。

続いて、架橋 PBZ の化学修飾を検討した。蛍光発光団をもつボロン酸を架橋 PBZ と反応させたところ、可視光下では PBZ 本来の透明性や色が保たれると共に、紫外光照射下で発光する樹脂が得られた。修飾を施した樹脂について熱重量分析を行ったところ、修飾する前の樹脂と同程度の熱安定性を示した。以上の結果から、樹脂の持つビスフェノールアミン骨格をボロン酸で修飾する手法により、硬化後の PBZ を改質できることが明らかになった。

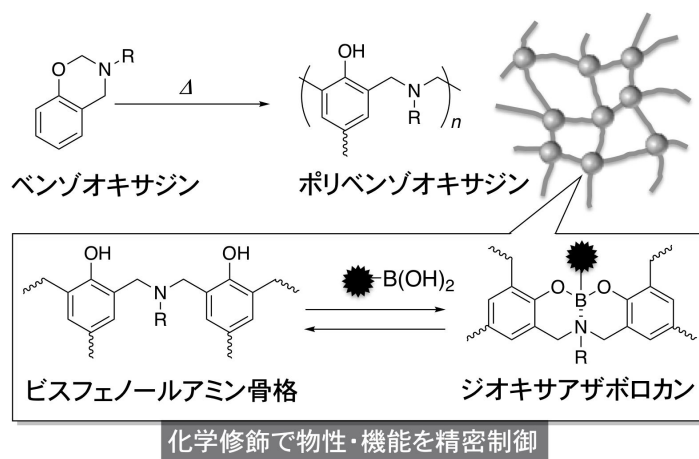


図2 ポリベンゾオキサジンの化学修飾

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ito Yumiko, Aoki Daisuke, Otsuka Hideyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Functionalization of amine-cured epoxy resins by boronic acids based on dynamic dioxazaborocane formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5356 ~ 5364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py00048e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukamoto Yuki, Kida Jumpei, Aoki Daisuke, Otsuka Hideyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Post-polymerization modification of polybenzoxazines with boronic acids supported by B?N interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5266 ~ 5270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1py00657f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 塚本雄生、木田淳平、青木大輔、大塚英幸
2. 発表標題 ボロン酸を用いたポリベンゾオキサジンの改質
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第14回若手シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本雄生、木田淳平、青木大輔、大塚英幸
2. 発表標題 ポリベンゾオキサジンの精密改質を指向した新規高分子反応系の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大塚英幸
2. 発表標題 B-N相互作用を利用したエポキシ硬化物の改質
3. 学会等名 第57回高分子材料自由討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yumiko Ito, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka
2. 発表標題 Modification of Epoxy Polymers by Boronic Acids
3. 学会等名 2nd GLowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yumiko Ito, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka
2. 発表標題 Modification of Cured Epoxy Resins by Phenylboronic Acids
3. 学会等名 CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2019 (CEMSupra 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yumiko Ito, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka
2. 発表標題 Modification of Amine-Cured Epoxy Resins by Boronic Acids
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤由実子、青木大輔、大塚英幸
2. 発表標題 ボロン酸を用いたエポキシ樹脂の化学修飾
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第13回若手シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学 物質理工学院 大塚研究室 http://www.otsuka-cap.mac.titech.ac.jp
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------