

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：33910

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655107

研究課題名(和文)アスベストの無害化・有効利用法：シリコンポリマーへの構造制御変換法の開発

研究課題名(英文)Development of controlled transformation from chrysotile asbestos into silicone polymer

研究代表者

幅上 茂樹 (HABAUE, Shigeki)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：30252266

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：アスベストの無害化・有効利用法の一つであるシリカのシリコンポリマーへの変換法について、生成ポリマーのより高度な制御とその応用の可能性を検討した。

本法が反応性のシラノール残基を有するポリマーを与えることを利用して、シラノール残基と機能性官能基の双方を有する新規なシリコンポリマーの設計と制御合成を行い、その特徴を活かしたポリウレタンフィルムの機能性添加剤や新規な高分子型接着付与剤としての効果を調べた。その結果、得られるシリコンポリマーの構造がポリウレタンの機械特性や接着硬化特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Recently, we reported the transformation of chrysotile asbestos into a silicon polymer through several steps including acid leaching and silylation reaction. This method should be a potential method for the disposal and utilization of hazardous chrysotile asbestos as a nontoxic and valuable material.

The polymer obtained by this process has a silicone polymer main chain with reactive silanol groups, which can be easily transferred to various functional groups using silylation reagents. In this study, investigations on the transformation of silica into the polymer in a highly controlled manner, and application of the produced polymers having the reactive silanol residue, as well as the functional groups, as a novel additive to polyurethane and adhesives, were carried out. Consequently, the structure of the prepared silicone polymers significantly affected on the mechanical properties of the polyurethane (PU) films and adhesives.

研究分野：高分子合成

キーワード：シリコンポリマー シラノール シリル化 シリカゲル ポリウレタン アスベスト

1. 研究開始当初の背景

アスベスト(石綿)は、耐熱性・耐久性・補強性を兼ね備えた安価で優れた材料として、古くから様々な建築・工業材料として用いられてきた。しかし、発癌性等の問題から2006年9月以降、その製造・使用等は全面禁止となり、現在、大きな社会問題となっている。廃棄される石綿の処理法として、単に埋め立てるだけでは本質的な解決とはならず、無害化処理の問題は世界的な懸案事項ともなっている重要な課題である。無害化した処理物質を付加価値の高い物質へと変換し、その有効な利用法を開発することが、この問題を根本的に解決するための鍵となる。

我々はこれまでに、温石綿の酸処理による無害化物質である繊維状シリカを原料としたシリコンポリマーへの変換に成功し、報告している。S. Habaue *et al.*, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **16**, 155-160 (2006); S. Habaue *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2891-2897 (2008).

2. 研究の目的

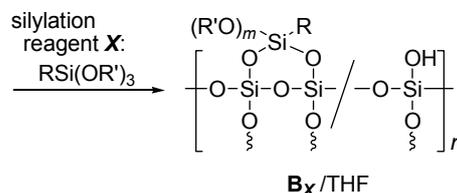
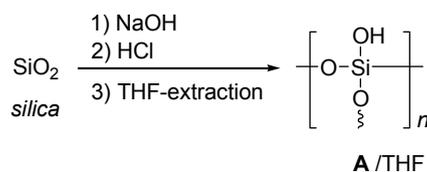
社会的懸案事項となっているアスベストの無害化処理を促進するため、その無害化と有効利用法を兼ね備えた新規な「温石綿の酸処理とシリコンポリマーへの変換」法の開発を行っている。これを温石綿の特微的な構造をより巧みに利用したシリコンポリマーへの構造制御変換法へと展開することができれば、応用の可能性も高まると考えられる。具体的には、温石綿の酸処理により得られる繊維状シリカを用いて、より高度な構造制御による新規なシリコンポリマーを構築する手法を開発する。さらにその特徴を活かした応用の可能性についても検討することを目的とする。

3. 研究の方法

シリカゲルからシリコンポリマーへの変換は、アルカリ分解、中和、有機溶媒抽出の過程からなり、こうして得られたプレポリマー上のシラノール基を様々なシリル化剤によってシリル化することにより、新規なシリコンポリマーへと変換する手法である(概略図を以下に示した)。このようにシリコンポリマー合成法としてユニークな方法であることから、次の特徴を有する。

- ① 得られるポリマーは反応性のシラノール残基を有する。
- ② 種々のシリル化剤により、様々な機能性官能基の簡便な導入が可能である。

したがって、シラノール残基の反応性と導入された官能基の双方の相乗的な機能を持った新規なシリコンポリマーの構築が可能である。シリコンポリマー上のこれら2種類の官能基をうまく設計して導入すること、これら機能を活かした応用を図ることを目標として研究を実施した。



4. 研究成果

出発原料として市販のシリカゲルを用いた。また、シリル化剤として trimethoxyphenylsilane (TMPS) をはじめとする様々な RSi(OMe)_3 類を用いた。なお、この変換過程で得られるシラノール残基を有するシリコンポリマーの THF 溶液を **A**、シリル化反応後の THF 溶液を **B_R** とする(上図)。

Table 1. Synthesis of silicone polymer with TMPS and TMSCl

run	TMPS (mmol/equiv.)	yield ^{a)} (g)	unit ratio ^{b)} X/Y/Z	$M_w^{c)}$ ($\times 10^3$)	$M_w/M_n^{c)}$
1	1.7 / 0.2	0.34	44 / <1 / 56	4.6	3.8
2	3.4 / 0.4	0.49	52 / <1 / 48	4.5	2.3
3	5.0 / 0.6	0.82	58 / 1 / 41	3.8	1.7
4	6.6 / 0.8	1.12	64 / 1 / 35	18.1	5.0

Conditions: $\text{SiO}_2 = 0.50$ g, THF = 5 mL, TMSCl = an excess amount.

a) MeOH-H₂O (4/1)-insoluble part.

b) Determined by ¹H NMR analysis (CDCl₃, 50 °C).

c) Determined by SEC (THF, polystyrene standard).

RSi(OMe)_3 を用いて得られるポリマーの構造に関する知見を得るため、**A** 液に対して、TMPS を 0.2~0.8 当量と変化させて反応させた後、残存するシラノール基を Chlorotrimethylsilane (TMSCl) でトラップすることによりポリマーを回収し、その分析を行った。ここで得られるポリマーは、TMPS に由来するフェニルシリル基 (X) およびメトキシ基 (Y) と、TMSCl に由来するトリメチルシリル基 (Z) を有することになる。合成結果を表 1 に示す。

例えば、**A** 液 (SiO_2 8.3 mmol) に 0.2 当量の TMPS (1.7 mmol) を添加し、過剰量の TMSCl を用いてシリル化したところ、0.34 g のポリマーが単離され、そのユニット比は $X/Z = 44/56$ であった (run 1)。すなわち、この場合には 56% 程度のシラノール残基を有するポリマーが TMSCl を添加する前の段階 (**B_{ph}**) で生成していることになる。結果として、TMPS の添加量の増加に伴い、ポリマー収率およびフェニルシリル基の導入量が増加した。一方、メトキシ基はほとんど認められず、これらは効率よくシラノール基と反応したものと考えられる。また、トリメチルシリル基は、TMPS の添加に伴い減少した。

ポリウレタンの THF 溶液 (PU/THF) は、主に poly(tetramethylene oxide) 650 (PTMO)、methylene- diphenyl 4,4-diisocyanate (MDI)、

1,4-butanediol、触媒として n-Bu₂Sn(laurate)₂を用いて調製した。

シリコンポリマーの添加による PU フィルムの特性制御についての検討に先立って、PU フィルム制御に関する知見を得るため、他の種々のポリマー添加剤（フィラー）の添加効果について検討した。そうした中で、エンジニアリングプラスチックの一つとして知られるポリフェニレンオキシド PPO が、その構造をうまく設計することにより、膜特性制御がある程度可能であることを見出した。したがって、このポリマー設計手法をシリコンポリマーに応用し、より効果的な PU 膜トラス性制御を達成すべく、検討を行った。

シリコンポリマー A の PU 膜への添加効果を確認するため、出発原料であるシリカを PU 膜に添加し、その評価を行った (図)。実験は出発原料であるシリカゲルを乳鉢で十分にすりつぶし、A/THF に含まれる SiO₂ ユニットの濃度と同程度になるように調整した THF 混合物を PU に添加して膜を作製し、同量の A/THF を添加した場合との比較を行った。

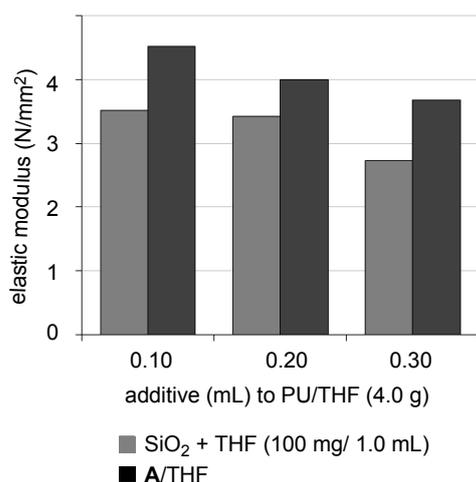


Fig. Observed elastic modulus for PU films containing SiO₂ or A.

ブランクとして THF のみを添加して作製した膜の弾性率が 3.75 N/mm²であったのに対し、シリカを添加した場合には、いずれも弾性率は大きく低下した。また、添加量が増えるにつれて弾性率が低下した。一方、A 液を添加した場合には、シリカ添加膜よりも大きな値を示し、さらに、0.1 mL あるいは 0.2 mL 添加した場合には、THF のみを添加したブランクの結果よりも大きな値を示した。したがって、シラノール残基を有するシリコンポリマーの添加が非常に有効であることが示された。

そこで A あるいは B_{Ph} を別途調製した PU 溶液に添加して PU 膜を作製し、膜特性の評価を行った (表 2)。シリコンポリマー溶液 A に対して、APTMS をシリル化剤として用いて反応を行うと、直ちに白色沈殿が生じ、

THF 不溶のポリマーを与える。したがって、APTMS を用いる場合には、A あるいは B_{Ph} と共に PU 溶液に加えて混合し、成膜を行うこととした。

得られた膜は、膜厚およそ 100 μm であった。A/THF を添加した膜は、先の結果と同様に THF のみを添加した場合に比べ、弾性率が上昇した (run 2)。これに APTMS を合わせて添加したところ、弾性率はさらに大きく変化し、5.96 N/mm²となった (run 3)。TMPS で A のシラノール残基を一部シリル化した B_{Ph} を添加した場合には、B_{Ph} の調製時に用いた TMPS の量、すなわちシラノール残基の残存量が膜特性に影響を与え、最も残存量の多いと考えられる B_{Ph0.2} を添加したとき、無添加の膜よりも大きな値を示した (run 4)。さらに B_{Ph} に APTMS を組み合わせる用いたが、A の場合と比べて、その効果は必ずしも明確ではなかった。

Table 2. Properties of PU films containing silicone polymers^{a)}

run	additive (0.10 mL)	thickness (μm)	elastic modulus (N/mm ²) ^{b)}
1	THF	74	4.70
2	A/THF	105	5.23
3	A/THF + APTMS ^{c)}	104	5.96
4	B _{Ph0.2} /THF	87	5.70
5	B _{Ph0.4} /THF	93	4.51
6	B _{Ph0.2} /THF + APTMS ^{c)}	97	5.03
7	B _{Ph0.4} /THF + APTMS ^{c)}	99	5.54

a) PU/THF (1.35wt%) = 4.0 g.
b) Test speed = 300 mm/min.
c) 0.01 mL.

以上、用いるシリコンポリマーの構造、シランカップリング剤とのへいよう組み合わせ等が PU 膜の機械特性制御に大きな影響を与えることが分かった。また、これらシラノール残基を有するポリマーの高分子型接着付与剤としての機能についても検討を行い、有意義な結果を得ている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① S. Habaue, S. Iwai, H. Kubo, K. Nagura, T. Watanabe, Y. Muraki, Y. Tsutsui, "Synthesis of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) derivatives containing hydroxyl and amino groups by oxidative coupling copolymerization", *React. Funct. Polym.*, 83, 49-53 (2014).

[学会発表] (計 4 件)

- ① 鈴木寛彬、黒田智樹、村木康宏、幅上茂樹、筒井康弘、「シラノール残基を有するシリコンポリマーの合成とポリウレタン膜への添加効果」、第 64 回高分子学会年次大会 (2015. 5. 28) 札幌
- ② 鈴木寛彬、三輪直也、窪秀和、幅上茂樹、「シリカを出発原料として用いたシリコンポリマーの合成とその応用」、第 63

回高分子学会年次大会 (2014. 5. 29) 名古屋

- ③ 鈴木寛彬、窪秀和、黒田智樹、幅上茂樹、
「シリカを出発原料として用いたシリコーンポリマーの合成とポリウレタン膜への添加効果」、第 45 回中部化学関連学協会
連合秋季大会 (2014. 11. 30) 春日井
- ④ 幅上茂樹、手島和起、高橋充、西村康希、
「温石綿無害化シリカのシラノール残基を有するシリコーンポリマーへの変換」、
第 93 回日本化学会春季年会 (2013. 3. 24)
滋賀県草津市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幅上 茂樹 (HABAUE, Shigeki)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：3 0 2 5 2 2 6 6