

# エポキシ化天然ゴムと メチルテトラヒドロフタル酸無水物の反応

小又基彰, 渡辺茂隆

(昭和63年 8 月31日受理)

## The Reaction of Epoxidized Natural Rubber with Methyltetrahydrophthalic Anhydride

Motoaki KOMATA\* and Sigetaka WATANABE\*

**Abstract** — The reaction of epoxidized natural rubber (ENR) with epoxy resin hardeners was studied by thermal analysis methods. ENR reacted slightly with amine hardeners, but reacted well with methyltetrahydrophthalic anhydride, and the formation of crosslinked structure was confirmed by curastmeter method and anothers.

### 1. 緒 言

最近、天然ゴムの二重結合部分をペルオキシドで10～90%エポキシ化したエポキシ化天然ゴム<sup>1)</sup>(以下ENRと略す)が、マレーシアから市販され始めている。これは天然ゴムに比べて耐油性に富み、空気透過性が少なく、また、緩衝能力にすぐれるなどの特長があり、その用途が開発されつつある。

このENRの架橋は、エポキシ化されない残余の二重結合部を、従来のゴム架橋と同様に、硫黄あるいは過酸化物を配合して、加圧・加熱することによって行われており、エポキシ部を利用しての架橋反応は報告を見ていない。

筆者は、ENRのエポキシ部の活性化による架橋反応を行なわせれば、エポキシ樹脂が接着剤として汎用されているように、接着などに特異な効果が得られるかも知れないことを期待して、ENRのエポキシ基架橋反応を検討した。

ENRのエポキシ基が、汎用エポキシ樹脂のエポキシ基と異なっているのは、前者は内部エポキシ基であり、後者は末端エポキシ基である点である。内部エポキシドの反応については文献は少ないが、分子立体障害効果などにより、アミンのような求核試薬による反応は起り難く、アミンに比べれば反応性に乏しい酸無水物

による求電子反応がよいとされているが、異性化、副反応などが併発し易いなどの報告<sup>2)</sup>もある。

なお、ゴムがゴムらしさを残して架橋するための架橋密度は、ゴムのセグメント100～50ケに1個程度が適当であり、架橋密度が大きすぎると樹脂化してゴムらしさを失うので、この様な部分反応が可能かどうかの問題もある。また、反応を粘度の高いゴム相の中で行なうので、エポキシ樹脂のような液相反応がそのまま適用できるかどうか疑問である。

本報は予備実験として、エポキシ樹脂の重合反応に用いられている方法が、ENRのエポキシ基に対してどのように反応するかを、熱分析装置などを用いて検討した結果を報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 薬

用いた試薬は表-1に、また、主だった試薬の化学構造を図-1にそれぞれ示す。これらの試薬はすべて精製することなくそのまま用いた。

#### 2.2 試料の調製

各試料の調製は次のように行った。西村工機製の2本ロール(3in)のゴム練り機を用いて、所定配合量の試

\*茨城大学工業短期大学部 工業化学科(日立市中成沢町)

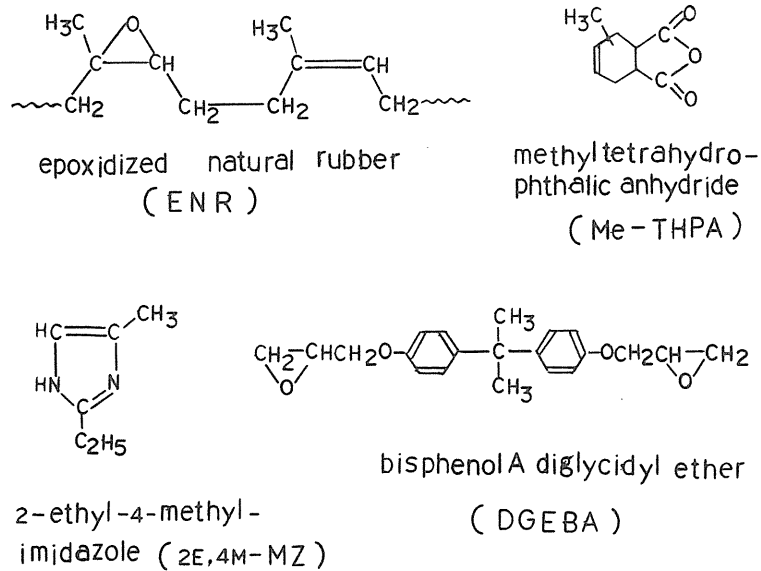


Fig. 1 Chemical structure.

Table 1 Agent

試薬	略号	メーカー	備考
エポキシ化天然ゴム	ENR	マレーシャゴム 研究開発局	
ビスフェノールAジグリジルエーテル	DGEBA	SHELL	汎用エポキシ樹脂
メチルテトラヒドロ無水フタル酸	Me-THPA	日立化成	酸硬化剤
2-エチル-4-メチルイミダゾール	2E, 4M-MZ	関東化学	アミン系重合触媒
テトラメチルグアニジン	TMG	"	"
N,N-ジメチルベンジルアミン	N, N-DMBA	"	"
ヘキサメチレンジアミン	HMDA	和光純薬	アミン系硬化剤
トリエチレンテトラミン	TETA	"	"

薬をゴム素練りの要領で混和した。まず、予め素練りしたENRに酸無水物(又はアミン), 触媒の順で加えた後, 十分に練って均一化させた。試料の混合例は表-2に示すが, 酸無水物の量は部分的な架橋を意図としたため, ENRの $\frac{1}{3}$ モル以下とした。

### 2.3 エポキシ当量の測定

テトラエチルアンモニウムプロマイド一過塩素酸法で行った<sup>3)</sup>。窒素を含有する試料については, ブランクテストを行い補正した。なお, 各試料のエポキシ当量値は表-2に示す。

Table 2 Mol ratio and epoxy equivalent of samples.

sample No	mol ratio			epoxy equivalent
	ENR	Me-THPA	2E, 4M-MZ	
1	1	0.13	0.032	213
2	1	0.30	0.035	217
3	1	0.31	—	214
4	DGEBA 1	0.14	0.037	190

## 2.4 熱分析測定

デュポン990型熱分析装置の各モジュールを用途に応じて用いた。

### 2.4.1 DSC測定

各試料についての反応は示差走査熱量計(DSCと略す)を用いて, 反応熱を追跡することで調べた。全発熱量の測定には,  $50\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の $\text{N}_2$ 雰囲気の中で, 昇温速度を $2^\circ\text{C}$ 及び $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ にして, 室温から $270^\circ\text{C}$ までの範囲を定速昇温DSC測定した。定温反応の測定は, 反応温度を $95, 100, 105, 110, 115^\circ\text{C}$ (試料1, 2), 及び $115, 120, 125, 130^\circ\text{C}$ (試料3)にかえて, 定温DSC測定した。

実験の詳細は前報<sup>(4)</sup>に準じて行い, エポキシ基の発熱量( $\Delta H$ )及び反応率( $x$ )はDSC曲線(発熱量-時間)を切りぬき, 面積を重量法から求め, (1)式及び(2)を用いてそれぞれの値を算出した。

$$\Delta H = \frac{A}{1000 \cdot m} (60 \cdot B \cdot E \cdot \Delta q_s \cdot M) \quad (1)$$

ここで,  $\Delta H$ : 発熱量( $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A$ : ピーク面積( $\text{Sq} \cdot \text{in}$ ),  $m$ : サンプル量( $\text{mg}$ ),  $B$ : タイムベース( $\text{min} \cdot \text{in}^{-1}$ ),  $E$ : セル補正係数,  $\Delta q_s$ : Y軸感度( $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{in}^{-1}$ ),  $M$ : エポキシ当量

$$x = \frac{\text{時間}(t)\text{までの発熱量}}{\text{総発熱量}} \quad (2)$$

なお, (2)式の総発熱量は測定に供する試料(ENR: Me-THPA=1:1~1.2mol)を調製する際に, Me-THPAの全量をENRに混和させることができなかったため, ENRの代りにエポキシ化大豆油(内部エポキシド)を用いて反応を行い, その総発熱量の平均値 $25.5 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いた。

### 2.4.2 DMA測定

粘弾性の測定は, ダイナミック熱機械分析装置(DMA)を用いて調べた。 $3 \times 12 \times 20\text{mm}$ に切った試料1及び2を,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$ の $\text{N}_2$ 雰囲気中で $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で測定した。

## 2.5 IR測定

反応の解析は熱分析測定と併用してIR測定でも行った。試料2をクロロホルムに溶解させ, この液をKBrタブレット上に塗布し, これをデシケーター中で減圧しながら脱気・乾燥を行い, KBr錠剤上に試料のフィルムを形成させた。この試料を定温電気乾燥器中で,

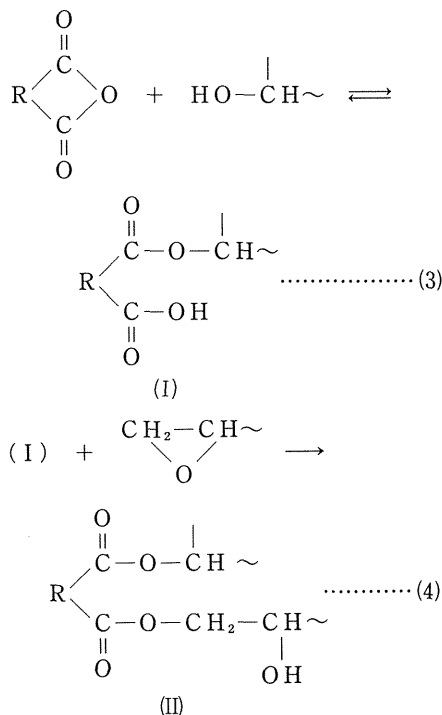
$120, 150, 170^\circ\text{C}$ の各温度で1時間熱処理して, 反応の様子を日立215型-赤外分光光度計で調べた。

## 2.6 キュラストメーター測定

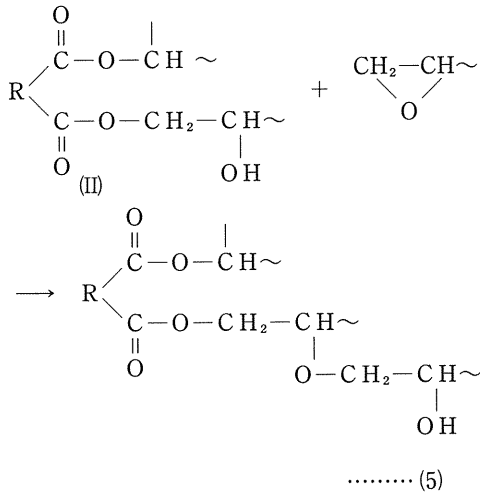
硬化反応の進行をキュラストメーター(日本合成ゴム製, JSR3型)を使って調べた。測定には試料3を用い, 測定温度 $130^\circ\text{C}$ 及び $160^\circ\text{C}$ で行った。

## 3. 実験結果

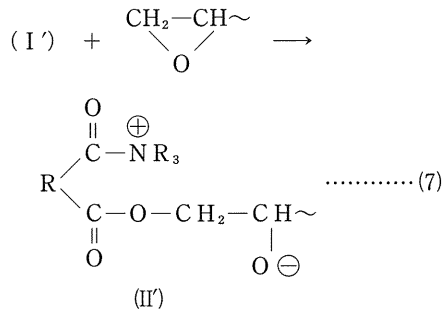
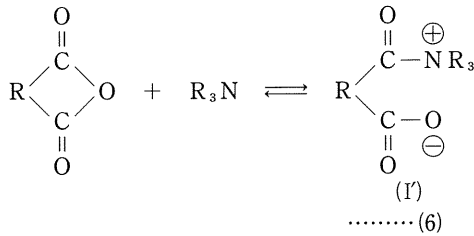
酸無水物による硬化反応機構は, アミン触媒の存否で異なり, 無触媒反応は一般には, 樹脂中のOH基又は酸無水物中の不純物のCOOH基により反応が開始すると考えられ, (3), (4)式に進む<sup>(5)</sup>。



(II)のOH基は別の酸無水物と反応(3式)して, カルボン酸が生成する。このプロセスの繰り返しで, 付加重合が逐次的に進行する。また, 反応系に存在するOH基のような活性水素により, 上記の反応と平行してエポキシ基の単独重合(5式)が起こり, エーテル結合も生成する。



アミン触媒が存在する場合は、酸無水物に対するアミン触媒の攻撃が反応開始と考えられ、(6)、(7)式で進む<sup>6)</sup>。



(II')は別の酸無水物と反応(6式)して、カルボアニオンが再生する。このように、酸無水物とエポキシ基が交互に反応する付加重合が逐次的に進行する。上述の両反応機構から明らかなように、反応速度は系内のOH基濃度によって支配される。

3.1 昇温DSC測定結果

各試料についての反応は、室温から約270°Cまでの範囲を昇温DSCで測定した。その結果を図2及び図3に

示す。各DSC曲線は50~60°Cより発熱が始まり、270°Cまでには1~2個の発熱ピークを有するが、それぞれは異なった形状の曲線が観測された。複数の発熱ピークは、すべてエポキシ基に起因する反応と仮定して、各DSC曲線をもとに発熱量及び反応率を算出し、その結果を表3に示す。

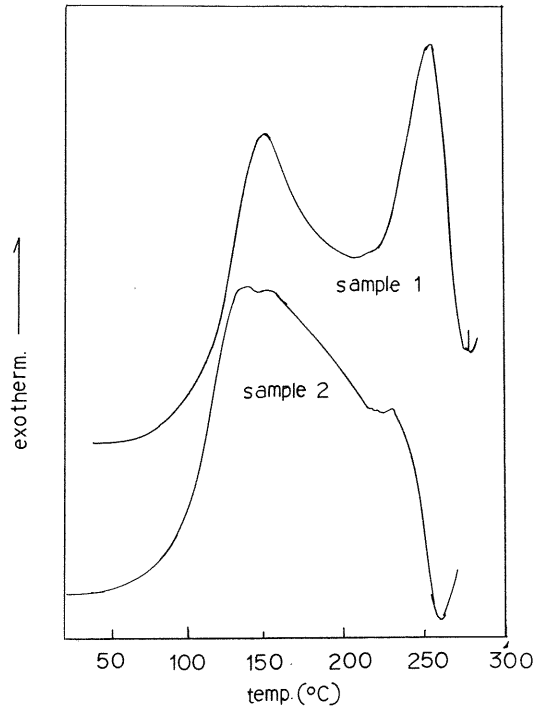


Fig. 2 DSC curves of sample 1 and 2.

各試料のエポキシ基の反応率は55.6~89.6%の値が得られ、未反応エポキシ基が残されていることが分ったが、酸無水物のモル比に対しては、数倍程度のエポキシ基が反応したことにより、単独重合などの副反応が示唆される。

酸無水物のモル比が大きく、その上、触媒の存在する反応系は反応が進み易く、反応率は高い値が得られたが、ほぼ等しい組成の試料1(ENR)と4(エポキシ樹脂)を比べた場合に、ENR(内部エポキシド)の反応性の低さが確認された。

3.2 定温DSC測定結果

定温における反応を調べるために、試料1, 2及び3を用いて、反応温度を数段にかけて定温DSC測定をし

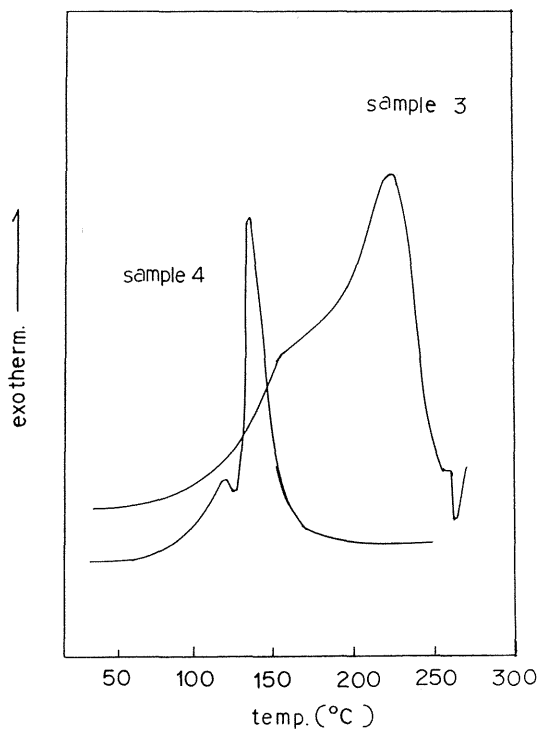


Fig. 3 DSC curves of sample 3 and 4.

Table 3 Results of DSC measurement.

sample No	$\Delta H$ kcal·mol <sup>-1</sup>	conversion %	temp.(°C)	
			peak(p)	shoulder(s)
1	13.9	55.6	150(p)	255(p)
2	22.4	89.6	135(p)	225(s)
3	18.0	72.0	160(s)	225(p)
4	17.9	71.6	117(p)	135(p)

た。その結果の一部を図4に示す。得られたDSC曲線より反応率を求めて、反応時間に対して図示したものが、図5、6、7である。図中の曲線は反応当初よりある程度の反応率を示し、一般的な硬化反応にみられるS字を示す曲線ではなかった。反応が生成物(OH基を含む)の蓄積と共に、その自触媒効果によって加速される場合はS字曲線を示すが、今回のように反応当初の反応率が割合に高く、また反応の加速現象がみられないことから、反応を促進するOH基が、予めENR又は酸無水物に存在していたことが推察できる。

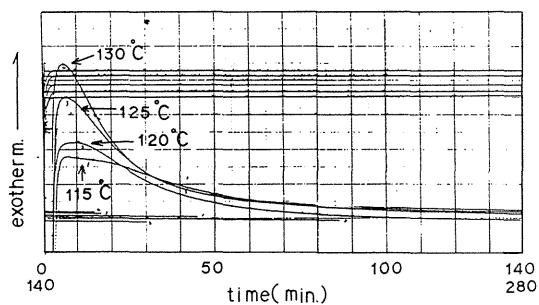


Fig. 4 Isothermal DSC curves of sample 3.

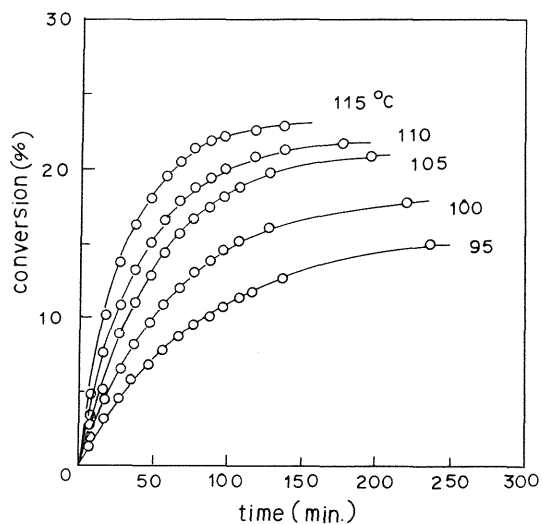


Fig. 5 Time-conversion curves of sample 1.

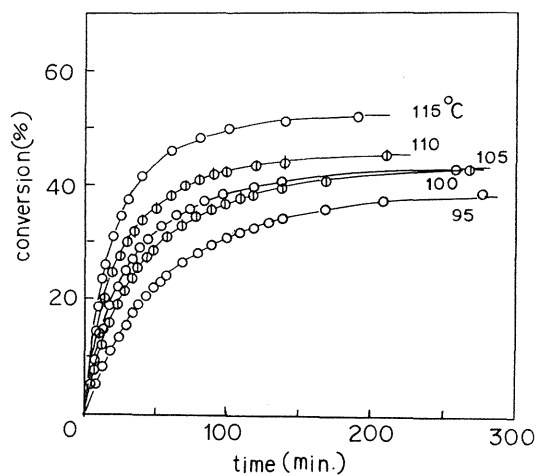


Fig. 6 Time-conversion curves of sample 2.

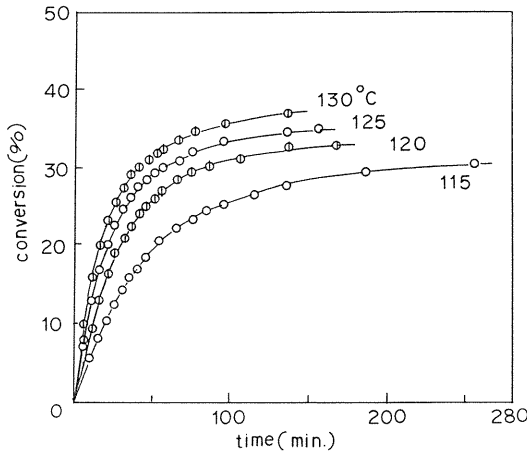


Fig. 7 Time-conversion curves of sample 3.

次にアミン類(重合触媒又は硬化剤)を用いて、ENRの反応性について調べた。試料の組成及び実験結果を表4に示す。実験は統一した条件で行なわなかったが、100~150°Cの反応温度では、いずれの例も反応率は数%に達せず、ほとんど反応しなかったと云える。トリエチレンテトラミンを用いて、170°Cで行なったとき、31%の反応率が得られたが、このような極端な高温でなければ反応は進行せず、ENRのアミン類(求核試薬)に対する反応性の低さが確認された。

Table 4 Results of DSC measurement (ENR-amines reaction).

mol ratio	reaction temp(°C)	$\Delta H$ kcal·mol <sup>-1</sup>	conversion %
ENR: N,N-DMBA 1: 0.77	140	0.16	0.6
	150	0.12	0.5
ENR: TMG 1: 0.19	100	0.12	0.5
ENR: HMDA 1: 0.41	150	0.11	0.5
ENR: 2E,4M-MZ 1: 0.51 1: 0.11	120	0.18	0.7
	140	0.24	1.0
	200	0.95	4
	215	1.7	7
	220	1.9	8
ENR:TETA:2E,4M-MZ 1: 0.15: 0.55	170	7.7	31

### 3.3 残存発熱量測定結果

試料1, 2及び3を用いた定温反応の発熱量は、定温DSC曲線より算出して表5に示すが、これ等の値は表3の昇温DSCの値に比べるとかなり小さく、反応がより進行してないことが分った。定温DSCにおける反応停止は試料の硬化が原因とされ、架橋形成の進行に伴う架橋密度の増加は、官能基同志の衝突回数を阻害して減少させ、その結果発熱が微量になるからであろう。

そこで、エポキシ基の未反応量を調べるため、定温DSCに供した試料を引きつづき用い、室温から270°Cまでを昇温DSC測定した。その結果の一部を図8に、また算出した残存発熱量を表5にそれぞれ示す。図8の残存発熱曲線は図2及び3に示してある昇温DSC曲線の低温側(約150°C以下)の発熱部が消滅した曲線にはほぼ類似している。

表5の結果をもとに、反応温度一定温発熱量の関係図を図9, 10に示す。発熱量は反応温度の上昇に伴い増

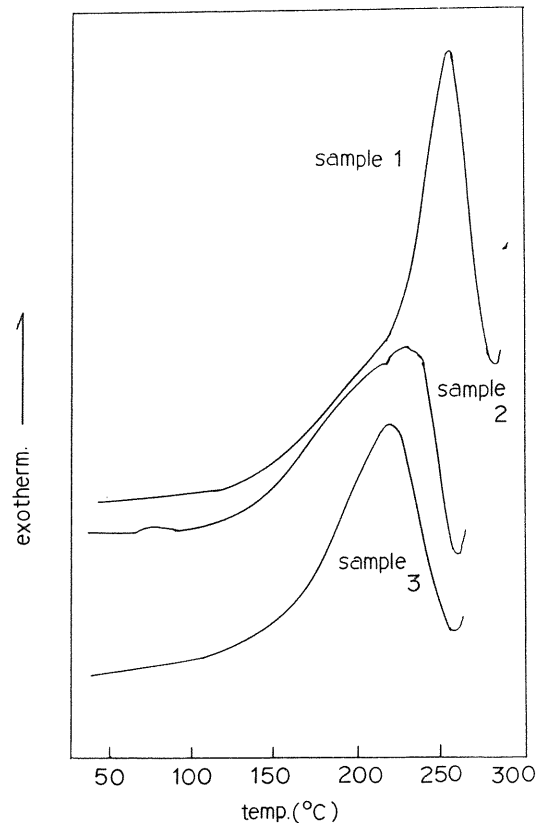


Fig. 8 DSC curves for an exothermic peak due to unreacted functional groups, after isothermal reaction.

Table 5 Results of DSC measurement (heat of reaction, conversion).

react. temp. (°C)	isothermal heat of reaction		residual heat of reaction		total heat of reaction		
	$\Delta H$	conver.	$\Delta H$	conver.	$\Delta H$	conver.	
	Kcal.mol <sup>-1</sup>	%	Kcal.mol <sup>-1</sup>	%	Kcal.mol <sup>-1</sup>	%	
Sample 1	95	3.75	15.0	7.46	29.8	11.2	44.8
	100	4.43	17.7	7.56	30.2	12.0	48.0
	105	5.21	20.8	7.88	31.5	13.1	52.4
	110	5.42	21.7	6.94	27.8	12.4	49.4
	115	5.70	22.8	6.90	27.6	12.6	50.4
	150	8.41	33.6	6.47	25.9	14.9	59.5
	170	8.82	35.3	4.15	16.6	13.0	51.9
	200	8.74	35.0	1.61	6.44	10.4	41.4
Sample 2	95	9.48	37.9	9.48	37.9	19.0	76.0
	100	10.9	43.6	7.98	31.9	18.9	75.6
	105	10.9	43.6	8.61	34.4	19.5	78.0
	110	11.4	45.6	8.01	32.0	19.4	77.6
	115	13.1	52.4	6.29	25.2	19.4	77.6
	150	13.9	55.6	3.80	15.2	17.7	70.8
Sample 3	115	7.62	30.5				
	120	8.11	32.4				
	125	8.64	34.6				
	130	9.27	37.1				

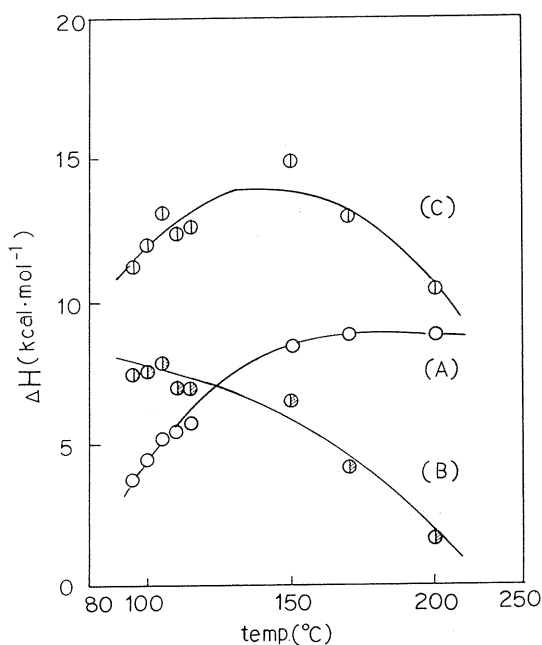


Fig. 9 Heat of reaction of sample 1, (A) : isothermal heat of reaction, (B) : residual heat of reaction, (C) : total heat of reaction (C = A + B).

加してゆくが、反応温度が130°C頃になると、一定値に近づく傾向を示す。一方、残存発熱量は温度の上昇に反して、直線的な減少傾向を示す。

### 3.4 DMA及びキュラストメーター測定結果

硬化反応の進行に伴う弾性率の変化を、DMAを用いて室温から270°Cまでを定速昇温させて調べた。その結果を図11に示す。弾性率は温度上昇に伴い試料の柔軟性が増すので当初は下降をたどるが、反応が開始(50~60°C, 図2, 3参照)されると、均衝状態を保ちながらやや増加へと転じてゆく。以後、弾性率は220°C付近の温度で最大値に達するが、250°Cを過ぎると試料の熱分解(熱重量法で確認)が始まり下降へとたどる。

弾性率の増加現象は温度120~130°C程度から始まるが、これはエステル結合による架橋形成が原因し、分子鎖の硬さが増加したためと考えられる。この時点における反応率は昇温DSC結果から、16~21%であることが分かった。

同様に硬化過程の進行を調べるために、キュラストメーターを用いて、試料3の反応を追跡した。試料に

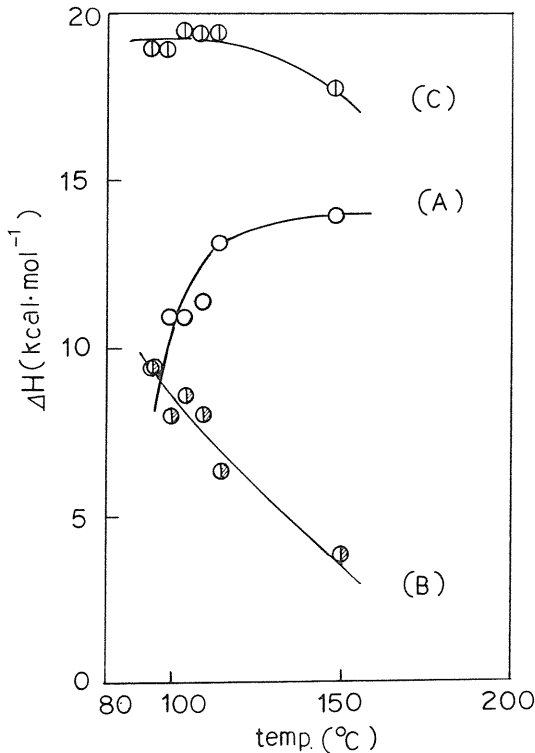


Fig. 10 Heat of reaction of sample 2, (A) : isothermal, (B) : residual, (C) : total.

一定の振動変化を与えることで発生する応力をトルクとして検出し、硬化の進行に伴う応力の変化を測定した。結果は図12に示すが、トルクは時間の経過と共に増大し、硬化反応が進行している様子が分る。

3.5 IR測定結果

測定用に調製した試料2を用いて、反応の様子をIRで調べた。その結果を図13に示す。

熱処理前の吸収スペクトルには、ENRの  $\begin{matrix} \text{C} & \text{---} & \text{C} \\ \diagdown & & / \\ & \text{O} & \end{matrix}$  基の吸収、酸無水物の  $>\text{C}=\text{O}$  基の吸収、及び  $-\text{COO}$  基、 $-\text{OH}$  基に由来する各吸収が観測できるが、この中で  $-\text{COO}$  基と  $-\text{OH}$  基の吸収は、ENR 単体にも確認できるので、エポキシ化の際に副生したと思われるアセトキシ・ヒドロキシENR<sup>7)</sup>に起因するものと判断した。

各所定温度で熱処理した試料は、 $-\text{OH}$  基及び  $-\text{COO}$  基の吸収増大と  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  基に由来する新しい吸収の出現が観測でき、これに反して  $\begin{matrix} \text{C} & \text{---} & \text{C} \\ \diagdown & & / \\ & \text{O} & \end{matrix}$  基、 $>\text{C}=\text{O}$  基の吸収は減衰することから、反応は付加重合(3,4式)及びエポキシ基の単独重合(5式)が起きていることが

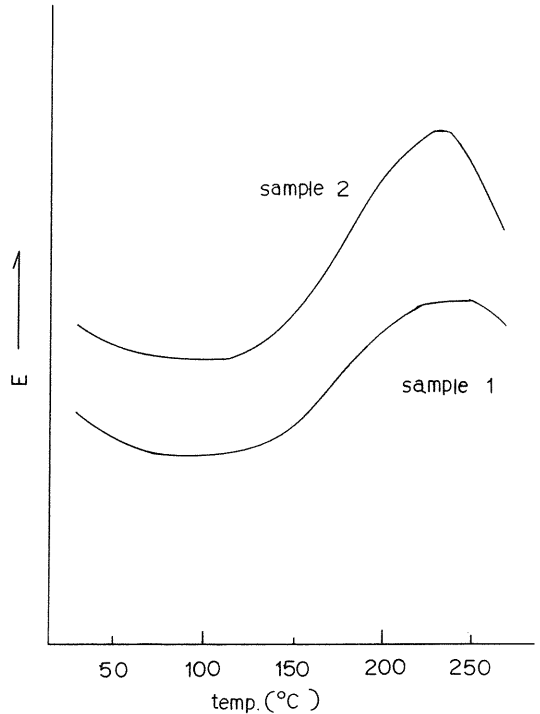


Fig. 11 DMA curves of sample 1 and 2.

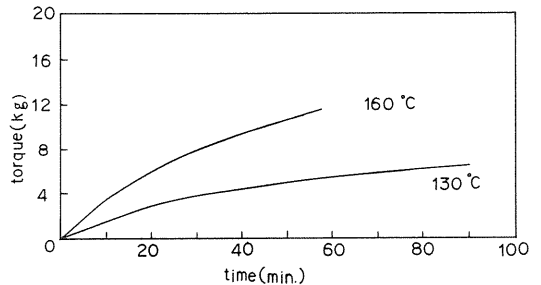


Fig. 12 Time-torque curves of sample 3.

裏付けられた。

図13の吸収スペクトルをもとに、 $-\text{CH}$  基を基準吸収として、熱処理温度に対する  $-\text{COO}$  基(又は  $-\text{OH}$  基) /  $-\text{CH}$  基の吸収強度比を作図し、図14に示した。ここで  $-\text{COO}$  基は付加重合の指標に、また  $-\text{OH}$  基の吸収は単独重合の指標になる  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  基の吸収が、他の吸収に隣接し明確に測定できなかったので代りに用いた。なお、 $-\text{OH}$  基は他の反応(4式)でも生成するので、その精度は低くなるが、一つの目安になるものと考えた。



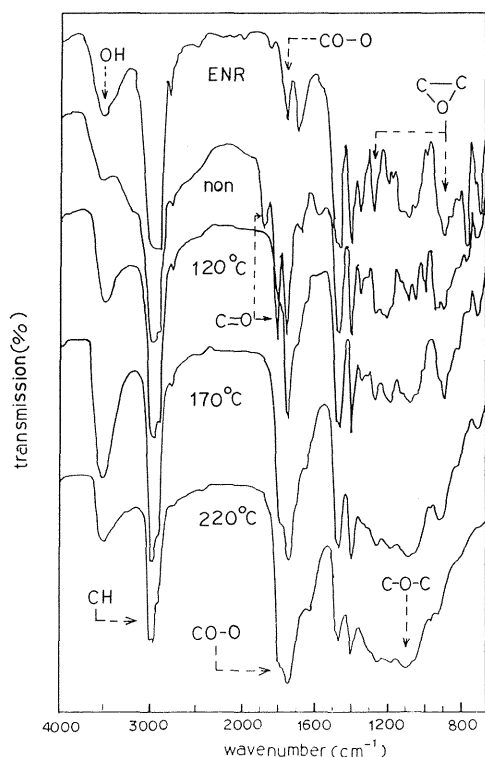


Fig. 13 The variation in IR spectrum of sample 2 by heat treatment, and IR spectrum of ENR.

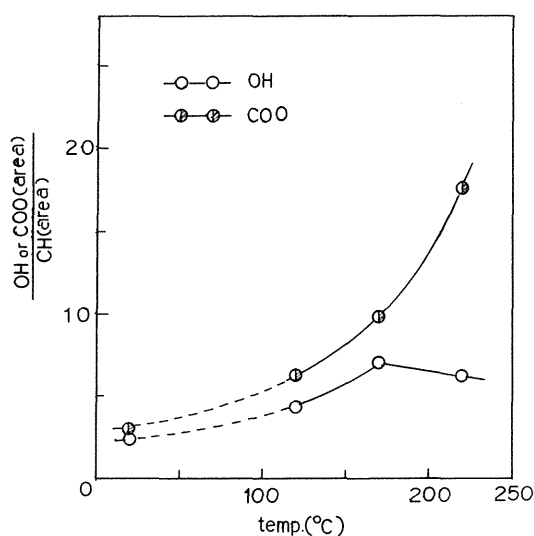


Fig. 14 The variation of the-COO (or-OH) absorption intensity of sample 2 by heat treatment.

図14から分るように、エステル強度比は温度上昇に伴い増加をたどるが、一方、-OH基の方は余りふえないので、高温における反応ほどエステル結合による架橋形成が起り易いことが推測できる。

#### 4. 考 察

エポキシ化天然ゴムに、エポキシ樹脂に汎用されている硬化剤を配合し、熱分析装置などを用いて、ENR中のエポキシ基の反応性を検討し、次のような傾向を認めた。

- (1) DSCの測定結果から、ENR中のエポキシ基は、エポキシ樹脂に常用されている求核試薬のアミン系硬化剤には、ほとんど反応しないか、極端な高温でなければ反応しない。一方、求電子性試薬の酸無水物系硬化剤には比較的容易に反応し、反応中のキュラストメーター及びDMA測定により架橋構造も作ることが認められた。ENR中の内部エポキシ基は、汎用のエポキシ樹脂の末端エポキシ基とは異なり、立体障害性を持ち求電子反応は進むが、求核反応は妨げられるためであろう。
- (2) 約270°Cまでの定速昇温DSC測定結果から、求めたエポキシ基の反応率は、酸無水物配合モル比が1:0.13の場合で56%、1:0.30の場合で90%であり、未反応エポキシ基がまだ残されているが、酸無水物のモル比に対しては数倍程度のエポキシ基が反応している。これは、ENRの製造中などに副生したと考えられるOH基が含まれていることを、IR測定結果からも確認できるので、このOH基によるエポキシ基の単独重合が起っているためと推察される。
- (3) 定温DSC測定を、温度90~150°C間で数点行なったが、各温度で得られた反応率は、温度と共に大きくなるが、130~150°C付近以上ではほぼ飽和する傾向が認められる。これはこの温度付近で架橋構造ができ、粘度が急激に上昇してそれ以上の反応が妨げられるためであろうと推定される。
- (4) 定速昇温中の弾性率の変化の測定(DMA)結果からは、架橋構造の発生と推定される急激な弾性率の上昇が120~130°C付近から始まることを認められた。この温度は(2)の定速昇温DSCの反応開始温度(約50~60°C)よりはかなり高いが、(3)の定温DSCの反応率が飽和する温度とはほぼ同程度なのは興味がある。

また、キュラストメーターを用いて、定温反応に

おける応力の変化を調べたが、同様に架橋反応が進行している様子が確認でき、その程度は高温反応ほど高いことも分った。

## 5. 結 び

以上より、ENRの架橋形成が、硫黄などによる二重結合部の反応によらなくても、酸無水物によるエポキシ基の反応でも可能であることを推定できたが、ゴム加工操作に合うように、反応速度や反応率を調整できるかどうかは、まだ不明であり、今後の検討にまたれる。無触媒酸無水物系の硬化剤は、ENRに対して比較的規則性ある架橋反応が得られる見透しがあるので、今後はこの系を中心として研究を進める予定である。

## 参 考 文 献

- 1) I. R. Gelling, Rubber Chem. Technol., 58, 86 (1985)
- 2) R. F. Fisher, J. Polymer Sci., 44, 155(1960)
- 3) R. R. Jay, Anal. Chem., 36, 667(1964)
- 4) 小又, 津久井, 渡辺; 茨城大学工学部研究集報, 31, 91(1983)
- 5) W. Fish, W. Hofman., J. Polymer Sci., 12, 497 (1954)
- 6) Y. Tanaka, H. Kakiuchi; J. Polymer Sci., A-2, 3405(1964)
- 7) 山田準吉; 日本ゴム協会誌, 54, 17(1981)