

ケブラーのDMSO/四級アンモニウム塩溶液への溶解性と誘導体化反応

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2010-10-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 池田, 功夫, 嶋田, 幸代, 牧野, 宏江, 魚住, 束司, 石田, 悠佳, 栗山, 亘, 杉原, 伸治 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/2587

ケブラーの DMSO／四級アンモニウム塩溶液への溶解性と誘導体化反応

福井大学大学院工学研究科 池田功夫・嶋田幸代・牧野宏江・魚住吏司・
石田悠佳・栗山 亘・杉原伸治

Solubility and Chemical Reactions of Kevlar in DMSO/Quaternary Ammonium Salts Solution

Isao Ikeda, Sachiyo Shimada, Hiroe Makino, Satoshi Uozumi, Yuka Ishida, Wataru Kuriyama, and Shinji Sugihara

Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1, Bunkyo, Fukui, 910-8507, Japan

Abstract: The solubility of Kevlar, poly(*p*-phenylene terephthalamide), in dimethyl sulfoxide(DMSO)/quaternary ammonium salts solution was studied under various conditions. Kevlar dissolved in DMSO/tetra-*n*-butylammonium fluoride(TBAF) solution containing TBAF over 10% on heating at 80°C. Then Kevlar dissolved in DMSO/TBAF was reacted alkyl bromides to prepare N-alkyl derivatives. High reactivity was shown with allyl bromide and propargyl bromide. Graft polymerization of cyclic esters and acrylic monomers was also studied. ϵ -caprolactone was graft-polymerized by Na-metallation of Kevlar. Glycidyl methacrylate and methyl methacrylate were graft-polymerized on Kevlar using 2,2'-azobis(isobutyronitrile). Further, the effect of mixing of graft Kevlar fiber on the destruction strength of PMMA resin was studied as an application.

(Received 30 April, 2010)

1. 緒 言

ケブラーは、ポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) の化学構造を有し、高強度・高弾性率繊維としてデュポン社で 1965 年に開発された。この繊維は同じ重さの鉄の 5 倍の強度を示し、軽量で耐熱性も高いことから、タイヤコード、防弾チョッキ、安全手袋、石綿代替品、樹脂やゴムの補強材などとして使用されている。

PPTA は通常の溶媒にほとんど溶解せず、ナイロンのように熔融紡糸によって糸にすることができないため、硫酸溶液からの液晶紡糸法で伸び切り鎖が配列した繊維に紡糸されている。

このように、PPTA は化学反応 (誘導体化) が行える通常の溶媒に溶解しないことから、均一系での反応はこれまで行われてこなかった。ただ、反応の進行に伴って溶媒に溶解していく現象は以前から知られており、例えば、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中でカリウム *t*-ブトキシドと反応させるとイオン化し、DMSO に溶解する。このことを利用したケブラーの誘導体化反応がいくつか報告されている[1]。

我々は最近、セルロースの溶剤として開発された DMSO/フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) 溶液[2]が加熱下でケブラーを溶解することを見出した。

本報告では、ケブラーの有機溶媒/四級アンモニウム塩系への溶解性や溶解ケブラーの誘導体化反応について、さらにこれらの反応を繊維状に応用し、樹脂の補強材として用いた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

ケブラーは、東レ・デュポン (株) から提供された Kevlar29 を混合溶剤で洗浄し使用した。DMSO/TBAF 溶液はナカライテスクの TBAF・3H₂O を DMSO に溶解し、水素化カルシウムで脱水したものを使用した。その他の 4 級アンモニウム塩、臭化アルキル類、モノマー類、および溶媒は和光純薬製を使用した。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は和光純薬製を使用した。

2.2 ケブラーの溶解

ケブラーを 10%DMSO/TBAF 溶液に 1%濃度で加え、80℃に加熱して溶解した。

2. 3 ケブラーの誘導体化

(1) N-アルキル化

ケブラー溶液にアミド基当たり、1.5 倍当量の水素化ナトリウム(NaH)を加え、30℃で 2 時間反応した。次いで、アミド基当たり、2 倍当量の臭化アルキルを加え、40℃で 2 時間反応した。反応溶液を水中に投入して生成物を回収し、メタノール抽出で精製した。反応度は元素分析 (ヤナコ製 CN コーダー-MT-700) により求めた。

(2) グラフト重合

a. 環状エステルグラフト重合

ケブラー溶液にアミド基当たり、3 倍当量の NaH を加え、30℃で 2 時間反応した。次いで、所定量の ε-カプロラクトン (ε-CL) または L-ラクチド (LLA) を加え、40℃で 2 時間反応した。生成物をメタノールに沈殿させ、ε-CL ではアセトンで、LLA ではクロロホルムで抽出を 24 時間以上行った後、乾燥、秤量した。

b. アクリルモノマーのグラフト重合

ケブラー溶液に所定量のアクリルモノマーと開始剤としての 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加え、窒素雰囲気下、70℃で 4 時間重合を行った。水またはメタノールに生成物を沈殿させ、洗浄後、アセトンによるホモポリマーの抽出を行った。また、低濃度の DMSO/TBAF 溶液を用いて繊維状での反応も行い、グラフトケブラー繊維を調製した。グラフト率は元素分析により求めた。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{N_K - N_P}{N_P} \times 100$$

N_K : ケブラーの窒素含有率(%)

N_P : 生成物の窒素含有率(%)

2. 4 グラフトケブラー繊維の樹脂補強効果

所定量のアセトンに、PMMA と細かく切断したグラフトケブラー繊維を PMMA に対し 0.2% 加え、PMMA が完全に溶解するまで攪拌した。この溶液を鋳型に流し込み、成形・乾燥後、30g の重りを用いて落球法で耐衝撃性を測定した[3]。それぞれ 5 回の試料の平均値をとった。

3. 結果と考察

3. 1 ケブラーの溶解

ケブラーおよびケブラー以外のパラ型アラミドとしてのテクノーラ、メタ型アラミドとしてのコーネックスについて、DMSO/TBAF 溶液に対する溶解性を各 TBAF 濃度で調べた。表 1 に示すように、コーネックスは 5%以上の TBAF 濃度で、ケブラーとテクノーラは 10%以上で 80℃の加熱

により溶解した。ケブラー溶液は赤色を呈した。

Table 1 Solubility of Aramides in DMSO/TBAF solution

TBAF conc. (%)	Kevlar	Technora	Conex
0	X	X	X
5	△	△	○
10	○	○	○
15	○	○	○

Aramid, 1%; Temperature, 80℃

○:soluble △: partially soluble X: insoluble

TBAF 濃度の異なる DMSO/TBAF 溶液へのケブラーの溶解性に及ぼす温度の影響を図 1 に示した。TBAF 濃度の増大とともにケブラーの溶解性は増大するが、40℃では、5%以上でほぼ一定となった。

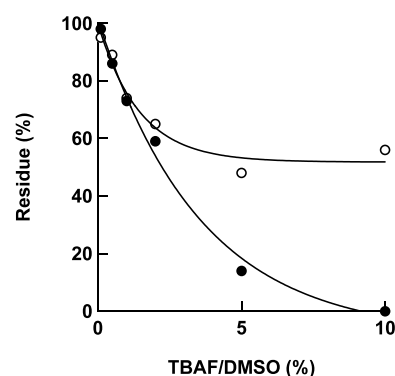


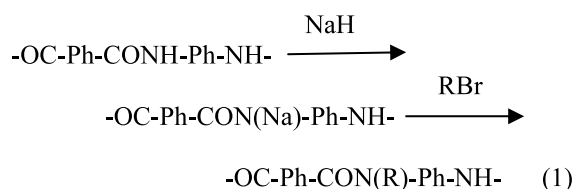
Fig. 1 Effect of temperature on the solubility of Kevlar at various TBAF concentrations. Kevlar, 1%; heating time, 1h Temperature(℃): ○, 40 ; ●, 80

フッ素以外のハロゲン化テトラブチルアンモニウム塩溶液についてケブラーの溶解性を調べたところ、塩の濃度を 25%まで高くしても全く溶解しなかった。これは、塩素や臭素のようなイオン半径の大きいイオンはアラミド分子との相互作用が弱いと考えられる。また、DMSO 以外の極性非プロトン溶媒として、ジメチルアセトアミド (DMAc) とジメチルホルムアミド (DMF) を用い、10%TBAF 濃度で溶解性を調べたところ、DMAc では部分的に溶解したが、DMF では溶解しなかった。

3. 2 ケブラーの誘導体化

(1) N-アルキル化

10%DMSO/TBAF に溶解したケブラーの N-アルキル化反応を行った。反応は式(1)のように進行する。アミド結合当たりのアルキル基の置換度 (R/CONH) を反応度とし、各種アルキル基の反応度を表 2 に示した。飽和のアルキル基は反応度が



0.4 程度であったが、ベンジル基で 0.5, 不飽和結合を含むアリル基とプロパギル基では約 0.8 の高い値を示した。これは不飽和結合により臭素の反応性が増大しているためと考えられる。その結果アリル化では、Na 化を行わずに臭化アリルと反応を行っても同程度の反応性を示した。

Table 2 N-Alkylation of Kevlar by the reaction with alkyl bromides

R	R/CONH	
	DMSO	DMSO/TBAF
C ₄ H ₉	0.07	0.40
C ₁₂ H ₂₅	-	0.41
C ₂₂ H ₄₅	-	0.36
C ₆ H ₅ CH ₂	0.03	0.49
CH ₂ =CHCH ₂	0.04	0.77
CH≡CCH ₂	-	0.83

Kevlar, 1%; TBAF conc., 10%

Na-metallation: NaH/CONH, 1.5; 30°C; 2h

Alkylation: RBr/CONH, 2.0; 40°C; 2h

これらの誘導体のいくつかはクロロホルムやテトラヒドロフラン(THF)に溶解性であり、THF 溶液で GPC により誘導体の分子量を測定したところ、ブチル化で 13600, アリル化で 8100 となり、Lin の結果[4]とほぼ一致した。

図 2 にアリル化ケブラーの ¹H NMR スペクトルを示す。7ppm 前後のフェニル基のシグナルのほか、4.5-6ppm にアリル基のシグナルが認められる。

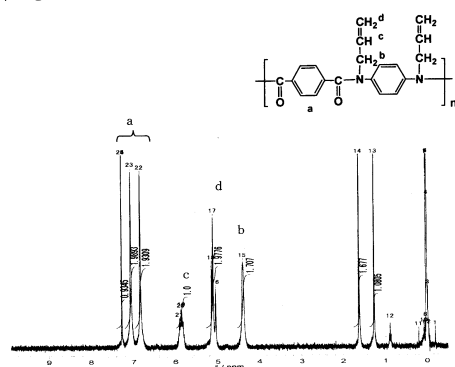


Fig.2 ¹H NMR spectrum of allylated Kevlar in CDCl₃.

なお、2%DMSO/TBAF 溶液中で NaH/CONH を 0.5-1.5 に変化させて繊維状でのブチル化、オクチル化、ラウリル化を検討したが、反応度はいずれ

も 0.05 以下と小さかった。

(2) グラフト重合

a. 環状エステルのグラフト重合

各種濃度の ε-CL をグラフト重合した結果を表 3 に示した。グラフト反応はアミド結合を Na 化した場合に進行しやすく、グラフト率はモノマー濃度の増加とともに増大した。

LLA のグラフト重合では、LLA 濃度 0.5M で 41%のグラフト率を示した。

Table 3 Graft polymerization of ε-CL on Kevlar in 10% DMSO/TBAF solution

CL conc. (M)	Conversion (%)	Grafting (%)	Grafting efficiency (%)
0.25	33	43	52
0.5	16	45	56
1.0	8	59	74
1.0*	1	8	94

Kevlar, 1%; TBAF conc., 10%

Na-metallation: NaH/CONH, 3(*,0); 30°C; 2h

Graft polymerization: 40°C; 2h

b. アクリルモノマーのグラフト重合

モノマーにメタクリル酸グリシジル (GMA) およびメタクリル酸メチル (MMA) を用い、各種濃度の DMSO/TBAF 溶液中でケブラーへのグラフト重合を行った。図 3 にグラフト率に及ぼす TBAF 濃度の影響を示す。グラフト反応に先立ち溶液を 80°C で加熱した場合、図 1 に示したように 10%TBAF では完全にケブラーが溶解し、5%では一部不溶解部があるが、GMA のグラフト率は TBAF 濃度の増加で直線的に増大し、TBAF10%ではほぼ 150%に達した。一方、加熱しない場

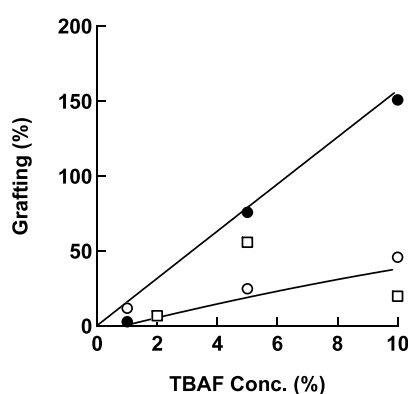


Fig.3 Effect of TBAF concentration on grafting of acrylates.

Kevlar, 1%; AIBN, 30mg; 70°C; 4h

Acrylate: ●, ○ GMA(0.38M); □, MMA (0.5M)

Closed: heated the solution at 80°C before grafting; Open: non-heated.

合, すなわち繊維状の反応では, グラフト率は大きく低下し, GMA の場合 TBAF10%で 42%であった。

図 4 にグラフト率に及ぼすモノマー濃度の影響を示した。GMA のグラフト率は GMA 濃度 0.23M 以上で急激に増大した。特に重合系に臭化アリルを共存させてアリル化と同時にグラフト重合を行うとグラフト率の増大が認められた。

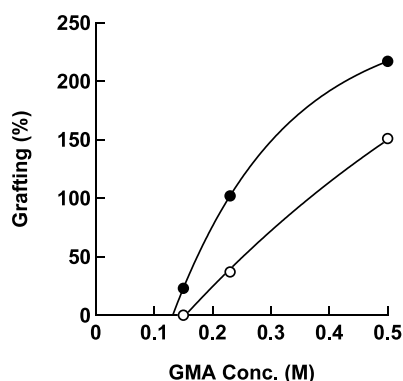


Fig.4 Effect of GMA concentration on grafting in the presence(●) or absence(○) of allyl bromide .
Kevlar, 1%; TBAF conc., 10%; AIBN, 30mg; 70°C; 4h

3. 3 グラフトケブラー繊維の応用

グラフトケブラー繊維の応用として, 図 3 で得られた試料を用い, PMMA 樹脂の補強効果を 2. 4 に記した方法で調べた。

図 5 は GMA をグラフトしたケブラー繊維の結果を示している。ケブラーを混合した場合, 樹脂の耐衝撃性は約 2 倍増大した。グラフト試料はばらつきがあるが, グラフト率 25%でケブラーより高い効果を示している。これはケブラー表面にアクリルポリマーがグラフトした結果, 樹脂との親和性が増大したためと考えられる。ただ, データにばらつきがあるため, 更なる検討が必要である。

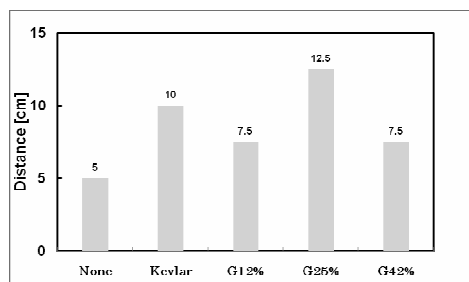


Fig.5 Effect of mixing of graft Kevlar fiber (0.2%) on the destruction strength of PMMA resin.

4. まとめ

ケブラーは, 工業的には硫酸を溶媒として紡糸されているが, 四級アンモニウム塩の TBAF を DMSO に溶解した溶液に加熱下で溶解することが分かった。

溶解したケブラーは種々の化学的反応(誘導体化)が可能であり, アルキル化ではアリル化およびプロパギル化で高い反応度を示した。ε-CL などの環状エステル類や GMA, MMA などのアクリルモノマーのグラフト重合も容易に進行した。

グラフトケブラー繊維の応用として, GMA をグラフトした繊維の PMMA 樹脂に対する耐衝撃性試験を行ったところ, グラフトの効果がいくらか認められた。

ケブラー繊維を提供していただいた東レ・デュポン(株)に感謝いたします。

文 献

1. 例 え ば 、 Y.H.Kim and J.C.Calabrese, *Macromolecules*, **24**, 2951(1991); S.Russo, E.Bianchi, and A.Congiu, *Macromolecules*, **33**, 4390(2000).
2. T.Heinze, R.Dicke, A.Koschella, A.H.Kull, E.A.Klohr, and W.Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 627(2000).
3. 柴山幹生, 西村美郎, 愛知県産業技術研究所 研究報告, 2006 年.
4. J-S Lin, *Europ.Polym.J.*, **38**, 79(2002).