(昭和40年12月7日受理)

キレート環の導入と樹脂の熱安定性

信州大学繊維学部 北条 舒正・鈴木 彰・白井 汪芳
繊維工業化学科 漆戸 邦夫・内田 慎治・福家 駿吉

THE EFFECT OF INTRODUCTION OF CHELATE RING TO POLYMERS
ON THEIR THERMAL STABILITIES.

By Nobumasa Hojo, Akira Suzuki, Hirofusa Shirai,
Kunio Urushido, Shinji Uchida and Shunkichi Fuke
(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
Ueda City, Nagano Prefecture, Japan)

The effect of introducing chelate ring into resin structure on thermal stability was studied. Thermal stability is expected to change by the position of chelate ring introduced in polymers. Tyrosin having both phenolic OH group and chelate forming groups (NH_2 and COOH) is considered to be copolymerized with phenol to give a condensation products. Thermal analysis was done for the following compounds; Amberlite IRC 50 and its copper salt, tyrosin and tyrosin copper chelate, tyrosin-phenol condensation product and its chelated products which were treated with CuCl_2 solution at pH 2.0, 3.0, and 3.6 respectively, tyrosin copper chelate-phenol condensation products of various tyrosin copper chelate content, and phenol resin. Weight loss vs temperature curves of those compounds show that ion exchange resin of COOH type shows nearly the same thermal stability as that of $\text{COO Cu}/2$ type resin. Tyrosin copper chelate has a lower decomposing temperature than tyrosin, but it shows the better thermal stability in the higher temperature range. Among the tyrosin-phenol resins, chelated resins show much better stability than nonchelated, and the more chelate rings are formed, the higher their stabilities. Thermal properties of tyrosin copper chelate-phenol resin change with the content of chelate ring. These stability differences are explained on the bases of the following assumptions. The chelate ring in the part of side chain of repeating units of resin gives additional stability to the non-chelated resin of the same composition. Chelate ring has a rigid structure of a definite bond angle and distance, therefore introducing these rings into resin as one of repeating units will give some effects on the steric structure of the whole resin and strain may occur in it.

The effects of promoting thermal stability by introducing chelate ring is cancelled by increasing the strain in resin.
(Received December 7, 1965)

緒 言

キレート生成により物質の諸種の性質に変化の起こることが知られているが、ここでは熱安定性におよぼす影響について研究を行なった。Fig. 1 のようにキレート環を主鎖や架橋中に組み入れた場合、主鎖以外の側鎖に入れる場合とイオン結合で金属イオンを樹脂中に入れた場合について熱安定性を比較検討した。この場合に考えられることは、(1) キレート環の導入による熱安定性の向上、(2) キレート環を含有することによる分子全体の構

造の規則性の向上と同時に逆に低下が考えられ、同時に金属塩の共存による熱分解の促進も当然考えなければならない。本報においてはフェノール性 OH とキレート生成基を有するチロシンは樹脂中に組込みが容易であるのでこれを用いてイオン結合、キレート結合の差、主鎖中への組込みと主鎖以外の場所へのキレート環の副生による差異、立体構造におよぼす影響などについて考察した。

(A) tyrosin-phenol resin

(B) tyrosin copper chelate-phenol resin

Fig. 1. Structure of tyrosin chelate resins.

実験の部

I 供試材料

a) チロシン：日本理化学薬品 KK 試薬特級品
他の薬品類はいずれも試薬一級品をそのまま使用した。

b) Amberlite IRC-50：市販品

II 合成法

a) チロシン銅：0.3 N HCl 55 ml にチロシン 1 g を加熱溶解したのち 40°C まで冷却してこれに 1:2 モル比よりもいくぶん過剰に銅塩を溶解添加したのちかきまぜながら KOH を加えて pH 4.0~4.5 に調整する。口過放冷すると青色針状¹⁾の結晶が析出してくる。これを口別、水洗、乾燥する。収量は用いる金属塩の種類によりことなるが硝酸銅が最もよく 60% 以上である。えられた銅キレートは強酸、強塩基で分解してキレート環がこわれる。ジメチルスルフォキシドに加熱溶解するが他の有機溶剤に不溶。IR スペクトル（日本分光 DS 301 で測定）を Fig. 2 にしめす。

元素分析値

計算値 $C_{18}H_{20}O_6 \cdot N_2Cu$

C 51.20 %, H 4.72 %

実測値 C 51.40 %, H 4.99 %, Cu 13.34 %

M.P. 275°C (分解)

Fig. 2 において 2100 cm^{-1} の NH_3^+ が Cu との反応において消失し 1605, 1585 がそれぞれ低波数へずれている。1410 がやはり移動している。1335, 1360 がいずれも減少している。COOH 基はいずれもない。1500~1600 間はベンゼン核の存在のため不明確である。

b) チロシン銅・フェノール・ホルマリン樹脂の合成
チロシン銅はフェノール性 OH をもっているのでフェノールと共縮合が可能である。この場合に pH 3 以下、pH 10 以上でキレート環がこわれる可能性があるのでアンモニアを触媒にした。フェノール、ホルマリンの 1:1 モル溶液にチロシン銅を 0~0.6 モル加えアンモニアを添加溶解したのち湯浴上で 30 分間徐々に昇温反応せしめ 90°C にて 5~6 時間加熱し分離した上澄液を除いて更に数時間加熱硬化させる。黒褐色半透明樹脂を定量的にうる。収量は約 60% 程度である。

生成樹脂はチロシン銅の含量がフェノールとのモル比で 6.68×10^{-2} 以下の場合には強度大で耐酸、耐アルカリ性のよいものがえられる。強アルカリ中では樹脂の細分化が認められる、これは主鎖や架橋中にキレート環が存在しこれの耐アルカリ性がよくないためによるものと考えられる。なお樹脂化時間は大体添加したチロシン銅に対応して早くなることが認められた。有機溶剤には全く不溶性である。IR スペクトルにはチロシン銅、フェノール樹脂の両方が現われている (Fig. 2)。

c) チロシン・フェノールホルマリン樹脂

北条の行なつた条件²⁾でチロシン：フェノール：ホルマリンを 1：2：7 なるモル比で合成した。チロシンを 5% NaOH にとかしこれにフェノールを加え溶解したのちホルマリンを添加し 90°C で 1 hr 加熱する。ゲル

Fig. 2. IR spectra of tyrosine.

(a) Cu chelate (b) tyrosine

状物を碎き過剰のホルマリンを水洗除去し 110°~120°C で5時間熱処理する。生成した樹脂を酸、アルカリ洗浄後水洗乾燥した。この樹脂を以下単にチロシン樹脂という。キレート環の生成数を変化させるために pH 2, 3, 3.6 において CuCl_2 溶液で 48 hr 処理した³⁾。

d) $\text{COO Cu}/2$ 型樹脂

AMBERLITE IRC-50 カチオン交換容量 10.8 eq/g を 0.5 g とり 0.05 モル CuCl_2 溶液 15 ml を加え 48 hr 浸せきして水洗乾燥した。Cu 吸着により樹脂は緑色に着色した。

III 熱安定性の測定

島津製作所製差熱分析装置 DT-10 型を用いて毎分 10°C の等速昇温を行ない自記記録により温度-減量曲線を描いた。

実験結果および考察

I 単一イオン結合の場合

アンバーライトの熱分解の場合を Fig. 3 にしめす。実線は COOH 型、点線は一部銅塩の入った場合である。これから分解曲線には大きい差はないが Cu の入ったほうが若干熱安定性が悪い傾向がある。

II チロシンの場合

Fig. 4 にしめす。分解開始温度はチロシン銅キレートの方が低いが以後の減量ははるかに小さくなっている。

III キレート環が主鎖、架橋以外で生成した場合

チロシンとフェノールを共縮合させると一部は勿論アミノ基、カルボキシル基のところが反応によつてふさがれるが残っている部分ではキレート生成が主鎖、架橋以外の部分にあり、これがキレート生成により環を形成す

Fig. 3. Thermogravimetric curves of Amberlite IRC-50.

— Amberlite IRC-50 (COOH Form)
 Amberlite IRC-50 ($\text{COOCu}_{1/2}$ Form)

Fig. 4. The thermogravimetric curves of tyrosine.

..... tyrosine
 — Cu chelate.

Fig. 5. Thermogravimetric curves of tyrosine phenol resin.

— tyrosine resin (A)
 ●—●— A treated with CuCl_2 solu. at pH 2
 ■—■— " " " pH 3
 " " " pH 3.6

るものと考えられる。この場合にキレート生成は pH によりことなることが認められている³⁾。Fig. 5 の結果からチロシン樹脂に比較してキレート環を余分に有するものについてはいづれも加熱減量は小さくなっている。pH による差については pH 2, 3.6 の場合に比して pH 3 が熱的性質のよいことが認められるがこれらのキレート生成量を比較すると pH 3 が最もキレート化しやすい