ノ ー ト

ペルフルオロオクチル基を導入したエポキシ硬化物

吉 村 彦 二

アムコエンタープライズ株式会社 (〒150 東京都渋谷区渋谷 4-3-27)

Cured Epoxy Compound Introduced Perfluorooctyl Group

Hikoji YOSHIMURA

AMCO Enterprises Incorporated (3-27, Shibuya 4-chome Shibuya-ku, TOKYO)

Abstract : Study was made to determine the relation between the introduction of the perfluorooctyl group (Rf) into epoxy resin and its properties. When Rf was present at a few % in acid-anhydride-cured epoxy resin, its contact angle increased by 20 degrees. Compounds examined in this study to introduce Rf groups into epoxy resins were (1) : 8(9)-[2-(perfluorooctyl) ethoxy] tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decane-3,4-epoxide and (2) : a derivative of (1) which had a hydroxyl group. When reacted with acid anhydride to prepare acid-anhydride-cured epoxy resin, (1) did not react with the anhydrides, whereas (2) was successfully incorporated into the resin.

Key words : perfluorooctyl, cured epoxy compound, acid anhydride, contact angle

1 緒 言

通常フッ素樹脂はテトラフルオロエチレンで代表されるフルオロオレフィンあるいは含フッ素ビニル系化合物の重合あるいは共重合によって得られる。エポキシ樹脂では構造中、一部を CF₃ 基など短鎖のフッ化アルキル基で置換したものがある。

有機フッ素化合物¹⁾は本質的に a. 電気陰性度が極めて高い, b. 分極率が小さい, c. 同一炭素数の炭化水素化合物に比べて低沸点である, d. 炭素表面をフッ素が緻密に覆いフッ素同士の反発のため分子鎖は剛直である, ことから特に熱硬化性樹脂原料あるいは変性剤として市販の含フッ素化合物をそのまま用いることができないことが多い。

フッ素化合物によるはっ水・はっ油など高機能を付与した塗料, 各種の処理剤は特定メーカーによるフッ素樹脂を原料として購入し, 配合によって製品化している。従って, a. 配合技術上の裁量に限界がある, b. 物性全般に渡っての要求が満足できにくい, c. 原料コストが高いため製品が高くなるという欠点があった。そこで考えられるのは含フッ素化合物を任意に後添加し, 高分子反応させてフッ化アルキル基を高分子中あるいは硬化物中に組み込ませて機能性を付与することである。フッ化アルキル基は長鎖になる程効果は大きい, 長鎖過ぎると溶解性, 相溶性が著しく低下する。著者はその限界に近いペルフルオロオクチル基を選定した。また, 溶解・相

溶性改良のためジシクロペンタジエン骨格を導入した。

本報は長鎖ペルフルオロアルキル基の導入による表面自由エネルギーの低下, 特にはっ水・はっ油性の付与を目的としたもので, エポキシ化合物をその対象とした。

まず, 2-(ペルフルオロオクチル) エタノールとジシクロペンタジエンの付加反応物の二重結合部をエポキシ化した化合物 (1) を用いた。(1) を単独または他のエポキシ化合物と混じて, 酸無水物との反応を試みたが, 全く反応しないことが分かった。そこで, (1) のエポキシ基をメタノールにより開環し, ヒドロキシル基とメトキシ基に変えた化合物 (2) を合成し, 生成したヒドロキシル基と酸無水物と等モル反応させ末端カルボン酸を有する化合物となした。これをエポキシ配合組成物に加え, 加熱反応させた。ペルフルオロオクチル基はエポキシ反応物中に導入され, 接触角も明らかに増加した。

2 実 験

2.1 試 料

化合物 (1) および (2) は既報に従って合成した^{2), 3)}。

(1) は 2-(ペルフルオロオクチル) エタノールとジシク

ロペンタジエンの付加物 8(9)-[2-(ペルフルオロオクチル)エトキシ]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-デセンクロロホルム溶媒中 1.5 倍量の *m*-クロロ過安息香酸を加え、室温で 6 d 反応させて二重結合部をエポキシ化させ、精製して用いた (mp 40.2°C)。 (2) は三フッ化ホウ素 2 wt% を含有する大過剰のメタノール中に (1) をかきまぜながら徐々に加え、エポキシ基を開環させた。反応は 50°C × 4 h つづけた。反応後水洗を繰り返し、粉末状の生成物を得た。IR 測定からエポキシ基に起因する 837 cm⁻¹ が全く消失したことを確認して用いた。グリシジルフェニルエーテル (GPE) は試薬特級、シクロヘキセンオキシド (CHO), シクロペンテンオキシド (CPO), *cis*-ヘキサヒドロ無水フタル酸 (HHPA), *N*, *N*-ジメチルベンジルアミン (DMBA) はいずれも試薬一級を用いた。溶媒類は試薬特級を用いた。市販のエポキシ樹脂にはジグリシジルエーテルビスフェノール-A 型 (DGEBA), 脂環型各々次のものを用いた。主成分の構造、特性等を以下に示す。

2.2 分析および測定

分析、測定には以下の装置を用いた。

- 液体クロマトグラフ (LC) : LC-08 (日本分析工業)
- 赤外線分光光度計 (IR) : JIR-5500 型 (日本電子)
- 接触角測定計 : FACE CA-Z 型 (協和界面科学)

2.3 モノエポキシ化合物, HHPA, (1) または (2) から成るポリエステル合成

主剤となるエポキシ化合物に DGEBA 型の GPE および脂環型の CHO, CPO を用い、酸無水物には HHPA, 触媒 DMBA を用いた。Table 1 に示す組成から成る配合物を封管し、時々振りまぜながら加熱反応させた。反応後開封し、生成したポリエステル線状ポリマーは IR および LC 測定に供した。

(2) の導入に際して、酸無水物を等モル反応させて末端カルボン酸となしたものを他の組成成分であるエポキシ化合物、酸無水物、触媒を混合した系と (2) と他の組成成分を一度に混合した系を各々加熱反応させたが、両者は IR, LC で何ら変わることがなかった。そこで、本実験では後者の方法によって混合、加熱反応させた。

2.4 エポキシ硬化物の作成

市販エピコート 828, セロキサイド 202 P を用いて、硬化剤、触媒は前項同様 HHPA, DMBA を用い、Table 2 に示す様に (2) の導入量を変え硬化物を作成した。硬化はアルミ容器中、表面開放状態で加熱して行った。硬化後は蒸留水による表面の接触角を測定した。

Table 1 Synthesis of Polyesters.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(1)	—	—	0.4	—	—	0.4	—	—	0.4
(2)	—	0.4	—	—	0.4	—	—	0.4	—
HHPA	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
GPE	10.0	10.0	10.0	—	—	—	—	—	—
CHO	—	—	—	10.0	10.0	10.0	—	—	—
CPO	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0	10.0
DMBA (wt%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1

unit : mmol, reaction : 100°C × 3 h + 120°C × 4 h

Table 2 Contact Angle of Cured Epoxy Compound.

No.		11	12	13	14	15	16	17
Epikot 828		—	—	—	—	50	50	50
Celoxide 202 P		50	50	50	50	—	—	—
HHPA		43	45	45	45	43	45	45
(2)		—	1.0	2.5	5.0	—	1.0	2.5
C ₈ F ₁₇ —(wt%)		—	2.9	6.3	12.3	—	2.4	5.8
Cured resin	Reaction	100℃×2 h+150℃×4 h+160℃×2 h						
	Contact angle(deg)	78.1	94.5	92.1	97.4	82.5	100.0	101.5

unit : milliequivalent, DMBA : 0.5 wt%

3 結 果

3.1 ポリエステル

Table 1 による反応生成物の LC 測定結果を Fig. 1 a, Fig. 1b, Fig. 1c に示す。(1) が反応に関与しないことは LC 224 mL に (1) が未反応のまま排出されたことから明らかになった。これはエポキシ基に起因する IR 837 cm^{-1} 吸収が加熱によって変化しないことからもいえた。これに対して, GPE, CHO, CPO は各々単独で酸無水物 HHPA と反応してポリエステルを生成した。

生成したポリエステル中の (2) 成分の導入状況を調べるため LC で高分子量部分, 中間部分, 低分子量部分に分取し, IR 測定した。Table 1, No. 2 の IR 測定結果を Fig. 2 に示す。a. 化合物 (2) のペルフルオロアルキル基に起因する吸収帯の強い吸収は $1149, 1205, 1242\text{ cm}^{-1}$ と考えられる。b. HHPA と GPE によるポリエステルは $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ で複雑な重なり合いが予想され, 事実, No. 1, No. 2 で IR スペクトル上, 吸収ピークはすべて同様に存在し, ほとんど差異が見られなかった。

IR 分析によって, 高, 中, 低分子のいずれもペルフルオロアルキル基が入っていた。従って, エポキシ硬化物中にペルフルオロアルキル基が導入されたことを確認した。ただし, IR からその含有量を定量することはできなかった。

Fig. 1a LC of Polyesters (GPE)
column : 2 H+3 H, solv : chf, detect. : RI

Fig. 1b LC of Polyesters (CHO)
column : 2 H+3 H, solv : chf, detect. : RI

Fig. 1c LC of Polyesters (CPO)
column : 2 H+3 H, solv : chf, detect. : RI

Fig. 2 IR-spectra of Polyesters
No. 2L-1 : high, No. 2L-2 : middle,
No. 2L-3 : low mol. wt.

3・2 エポキシ硬化物と接触角

(2) を配合した硬化物は配合しないものに比べて硬化物表面がより平滑であった。接触角は Table 2 の下段に示される様にペルフルオロオクチル基含有量数%でエポコート、セロキサイド硬化物共約 20 度向上した。また、数%以上の導入ではあまり大きな向上は見られず、実用上添加量が少量で効果があり、好ましい傾向になった。

4 結 論

DGEBA 型、脂環型のエポキシ基である GPE および CHO, CPO は第三級アミン触媒存在下に酸無水物と容易に反応するのに対して、CPO の同族体ともみなされる (1) は反応しないことが明らかになった。

この反応が起らないのは以下の反応機構が (1) の立体障害のため作動しないことに原因すると思われる。

一方, (2) では次の様な逐次反応になり, (2) と酸無水物との反応によるカルボン酸の生成が反応開始となる。

長鎖のペルフルオロオクチル基の導入で表面の改質効果は著しく、数%の導入で約 20 度の向上が認められた。これ以上の導入では著しい向上はなく、ほぼ飽和に達した。

最後に本研究に対して御助言、御協力を戴いた東京大学 産業技術研究所 所長 西脇 徹博士、材料技術グループ主任研究員 碓井正雄博士および同グループの方々、製品科学技術グループ主任研究員 伊東洋一氏に深謝申し上げます。

(受付: 1997 年 5 月 13 日, 受理: 1997 年 7 月 30 日)

文 献

- 1 a) 井原清彦共著, 高分子学会編, “フッ素ポリマー”, 2 刷, 共立出版 (1993) p. 3
- 1 b) 北爪智哉, 石原 孝, 田口武夫著, “フッ素の化学”, 1 刷, 講談社 (1993) p. 1
- 2) 吉村彦二, 油化学, 43, 148 (1994).
- 3) 吉村彦二, 油化学, 45, 467 (1996).

[ノート] サイトカインアッセイによるラウリルイミノジカルボン酸塩の毒性に関する評価

嶋田昌彦・竹内 球

日本油脂(株)油化学研究所 (〒660 尼崎市大浜町 1-56)

正常ヒト表皮角化細胞をラウリルイミノジ酢酸塩 (LIDA) および類縁の界面活性剤で処理することにより、細胞外に放出された炎症の初期に産生されるサイトカイン (インターロイキン, 以下 IL とする) の量を測定し、界面活性剤の細胞毒性との関係について考察した。LIDA による細胞毒性の発現には IL-1 α と IL-8 の放出が関与していることが示唆されたが、同じ濃度においてラウリルイミノジプロピオン酸塩 (LIDP) では IL-1 α と IL-6 の放出への関与はみられなかった。ラウリルアミノ酢酸塩 (LAA) とラウリルアミノプロピオン酸塩 (LAP) では LIDP よりも IL-1 α と IL-6 を多く放出させ、細胞毒性への関与が示唆された。ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) は他の界面活性剤に比べ、IL-1 α , IL-6 および IL-8 のいずれにおいても最も大きな放出量を示した。

(連絡者: 嶋田昌彦) Vol. 46, No. 11, 1403 (1997)

[ノート] ペルフルオロオクチル基を導入したエポキシ硬化物

吉村彦二

アムコエンタープライズ (〒150 東京都渋谷区渋谷 4-3-27)

エポキシ樹脂へのペルフルオロオクチル基 (Rf) の導入とその特性との関係を明らかにするため実験した。

Rf 数 % の導入で酸無水物硬化エポキシ樹脂硬化物の接触角は約 20 度向上した。Rf を含有する化合物は、8(9)-[2-(ペルフルオロオクチル)エトキシ] トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカ-3-エンをエポキシ化したもの、更にヒドロキシル化したものの両者であった。前者が酸無水物と反応しないのに対して、後者は反応して酸無水物硬化エポキシ硬化物中に組み込まれた。

(連絡者: 吉村彦二) Vol. 46, No. 11, 1407 (1997)