

高速時間分解赤外分光法による 微小液滴中でのポリ尿素合成反応その場観測と反応解析

In situ observation and reaction analysis of polyurea synthesis in microdroplet using fast time resolved infrared spectroscopy

神戸大院工 ○厚見 智志, 小柴 康子, 堀家 匠平, 福島 達也, 石田 謙司

Kobe Univ., °S. Atsumi, Y. Koshiba, S. Horike T. Fukushima, K. Ishida

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

【緒言】

ジアミンとジイソシアネートの重付加反応によって合成されるポリ尿素は耐熱性・耐水性・耐薬品性に優れコーティング材として利用されている。現在、ポリ尿素のコーティング法としてはジアミンとジイソシアネートの2液を加熱、圧縮し混合させ生成したポリ尿素を吐出する2液混合スプレー成膜法があるが、2液を同時に吐出し塗装面でポリ尿素を生成させる2液同時スプレー成膜を行うことができればより簡便なスプレー成膜が可能になる。同時スプレー成膜法の実現に向けては、より速いポリ尿素の合成反応、および微小な液滴同士の衝突混合による反応を詳細に観測することが必要である。そこで本研究では微小液滴中でのジアミンとジイソシアネートの反応に注目し、ポリ尿素の生成反応をフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)の高速時間分解測定によりその場観測、反応速度論による反応解析を行った。

【実験と結果】

Fig.1 にジアミン:H₆XDA、ジイソシアネート:H₆XDI と生成物であるポリ尿素の構造式を示す。H₆XDA, H₆XDI をジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ 1.0 M の溶液を調製した。N₂ パージ下で、予め

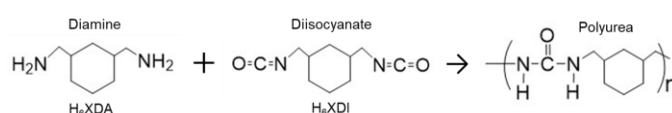


Fig.1 Chemical structure of diamine, diisocyanate and polyurea.

ATR プリズム上に H₆XDI 溶液を 0.5 μL 滴下し、FT-IR 高速測定を行いながら H₆XDA 溶液を 0.5 μL 滴下した。Fig.2 にそれぞれの溶液と DMSO、混合後の反応生成物の ATR スペクトルを示す。生成物では H₆XDI に見られるジイソシアネート由来の N=C 伸縮振動(2252 cm⁻¹)の吸光度が減少し、ポリ尿素由来の C=O 伸縮振動(1650 cm⁻¹)、N-H 変角振動(1560 cm⁻¹)の吸光度が増加しており、液滴混合によるポリ尿素の生成が示唆された。2252 cm⁻¹ と 1560 cm⁻¹ の吸光度の時間変化を Fig.3 に示す。H₆XDA 溶液を滴下した直後にイソシアネート由来の 2252 cm⁻¹ の吸光度が約 0.5 秒間で急激に減少し、ポリ尿素生成を示す 1560 cm⁻¹ の吸光度が増加したことから滴下と同時に重付加反応が進行したと考えた。2252 cm⁻¹ の吸光度変化を反応速度論により解析した。反応初期は一次反応とみなすことができ、反応速度定数は、 $k=8.2(1/\text{sec})$ と算出された。

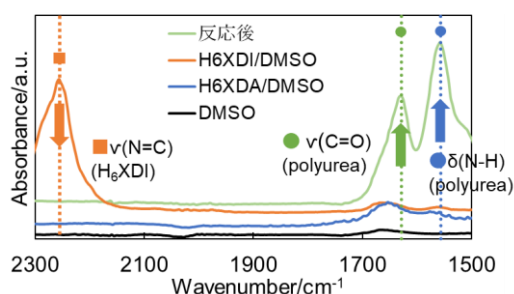


Fig.2 FT-IR spectra of DMSO, H₆XDA/DMSO, H₆XDI/DMSO and product.

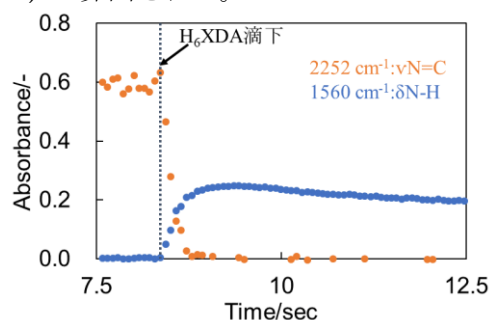


Fig.3 Time dependence of the absorbance at 2252 and 1560 cm⁻¹.

【謝辞】 本研究の一部は日本学術振興会(JSPS)科研費による助成を受けたものである。