(昭和42年5月11日受理)

フェニルグリシジルエーテルとドデシルメルカプタンとの反応

根 来 健 二*・大 塚 敏 秀*

Reaction between Phenyl Glycidyl Ether and Dodecyl Mercaptan.

Kjeni NEGORO* and Toshihide OHZUKA*

In order to elucidate the curing reactions of epoxy resins, the reactions between phenyl glycidyl ether and dodecyl mercaptan were investigated. Thus, changes in the number of free epoxy- and mercapto-groups as well as in viscosities were quantitatively determined over a duration of time. The results indicated that the reaction was accelerated by the addition of an amine such as triethylamine and tri-*n*-butylamine. Ethyl alcohol and metallic sodium, etc. also served as effective catalysts. Addition reaction of dodecyl mercaptan to phenyl glycidyl ether occurred at temperatures and above 40°C in the presence of a catalyst such as triethylamine. above 150°C without catalysts. In the presence of triethylamine phenyl glycidyl ether reacted more readily with lauryl alcohol than dodecyl mercaptan.

I. 緒 言

エポキシ樹脂の硬化剤としてアミン類、有機酸および酸無水物など、低分子量活性水素化合物が普通使用されている。また、一方エポキシ樹脂を硬化させると同時に樹脂の物性を改良するためにフェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリサルファイド¹⁾のように2個以上の活性水素を有する高分子物質による変性も行なわれている。エポキシ樹脂硬化反応機構はモデルとしてフェニルグリシジルエーテル(以下 PGE と略記)と、アミン、酸無水物、フェノールおよびアルコールとの反応の研究により推察されている²⁻⁶⁾。また同様に、エポキシ樹脂を液状多硫化重合物で変性すると⁷⁾、エポキシ樹脂は柔軟性を帯び、耐衝撃性、耐摩耗性、曲げ強度および切断破壊強度が向上する。さらに配合上エポキシ樹脂/液状多硫化

重合物の混合比、使用するエポキシ樹脂および硬化剤のアミンの種類などにより、広範囲の諸性質を有しえる。ここに用いた液状多硫化重合物は分子の両端にメルカプト基を有する分子量 500~4000 のものである。以上のことからメルカプタンとエポキシドの反応機構を知ること、硬化反応に対する知見をえる上に重要であると思われる。しかし、メルカプタンとエポキシドの反応については、硫化水素とエポキシドの反応速度の研究⁸⁾が報告されているのみである。そこでメルカプタンとしては高沸点物の必要性からドデシルメルカプタン(以下 DM と略記)を用い、エポキシドとしては PGE を用いて、硬化反応と結びつけるために無溶媒で3級アミンを触媒として実験を行なった。

II. 実験方法

1. 原料調製

i. PGE 文献⁹⁾にしたがって合成して、減圧蒸留で bp 137~145°C/31 mmHg の留分(理論収率 50%)に粉末水酸化ナトリウム 1g を加え、水浴上で3時間加温し

* 広島大学工学部応用化学科(広島市千田町3丁目)

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University. (Sendamachi 3, Hiroshima-shi, Japan)

図2 ジメチルアニリン添加量の影響

PGE:DM:ジメチルアニリンM比, 反応温度

- (1) □ 無触媒反応
 (2) ○ 1 : 1 : 0.031 (0.08 g) 150±0.2°C
 (3) × 1 : 1 : 0.067 (0.17 g) "
 (4) △ 1 : 1 : 0.143 (0.36 g) "
 (5) ● 1 : 1 : 0.143 (0.36 g) 180±0.2°C
 (6) ◇ *p,p'*-テトラメチルアミノジフェニルメタン
 1 : 1 : 0.124 (0.67 g) 150±0.2°C

図3 トリエチルアミン添加量の影響ならびにトリ-*n*-ブチルアミン添加下の反応温度による影響

アミン添加量の影響 (50±0.1°C)

PGE:DM:アミンM比

- (1) ○ 1 : 1 : トリエチルアミン 0.1 (0.22 g)
 (2) × 1 : 1 : トリエチルアミン 0.05 (0.11 g)
 (3) □ 1 : 1 : ピリジン 0.01 (0.02 g)
 (4) ○ 1 : 1 : ピリジン 0.15 (0.25 g)
 トリ-*n*-ブチルアミン触媒反応の温度による影響

PGE:DM:トリ-*n*-ブチルアミン=1:1:0.1M
(トリ-*n*-ブチルアミン 0.39 g 添加)

- (1)' ● 30±0.1°C (4)' ▲ 100±0.1°C
 (2)' △ 40±0.1°C (5)' ● 150±0.1°C
 (3)' + 50±0.1°C

示した。図2からジメチルアニリンの添加量の増大とともにわずかであるが触媒効果が認められた。また(4),(5)から温度の上昇もかなり触媒効果を大とする結果をえた。

3. トリエチルアミンおよびトリ-*n*-ブチルアミン添加の影響 結果を図3に示した。

トリエチルアミンおよびトリ-*n*-ブチルアミンの触媒効果は非常に大である。添加量をふやすと急速に反応完結に導く。トリ-*n*-ブチルアミン触媒の温度による影響は大で、30°Cではほとんど反応しないが、50°C以上では早くなり、また誘導期間も著しく減少する。50°Cにおける塩基の触媒能を比較するとトリエチルアミンが最大で、ついでトリ-*n*-ブチルアミン、ついでピリジンの順になった。

4. 各種塩基の影響 つぎに、各種塩基類の150°Cにおける触媒効果の大小を図4に示した。

図4 触媒の種類による影響 (150±0.2°C 測定)

PGE:DM:アミンM比

- (1) □ 1 : 1 : 〇 (無触媒)
 (2) × 1 : 1 : ジメチルアニリン 0.143 (0.36 g)
 (3) ○ 1 : 1 : *p,p'*-テトラメチルアミノジフェニルメタン 0.124 (0.67 g)
 (4) △ 1 : 1 : キノリン 0.23 (0.63 g)
 (5) ◇ 1 : 1 : トリ-*n*-ブチルアミン 0.1 (0.39 g)

図4から、150°Cにおける触媒能を実施条件と比較すると、トリ-*n*-ブチルアミンが最大で、ついでキノリン、*p,p'*-テトラメチルアミノジフェニルメタン、ジメチルアニリンの順であった。

つぎに、PGE-DM-トリエチルアミン混合系に第2の添加物を加えた場合の反応を調べたところ、図5(1),

(2), (3), (4) のごとき結果をえた。また PGE-DM 混合系に金属ナトリウムを添加したときの結果を図 5 (1)', (2)' に示し, さらに (2)' の上にエチルアルコールを加えたときの結果を図 5 (3)' に示した。

図 5 添加物の反応におよぼす影響

PGE:DM: トリエチルアミン=1:1:0.01M比, 40±0.1°C 測定

- (1) ○ 添加物なし
(2) × エチルアルコール 0.03 g 添加
(3) □ エチルアルコール 0.1 g 添加
(4) ● ジラウリルスルフィド 0.36 g 添加
所定量のドデシルメルカプタンに金属ナトリウム 0.005 g を加え $C_{12}H_{25}SNa$ の形で反応, アミン不在

PGE:DM: =1:1M 比の場合

- (1)' ○ 50±0.1°C
(2)' × 40±0.1°C
(3)' ● 40±0.1°C さらにエチルアルコール 0.3 g 添加

図 5 から, エチルアルコールの添加は反応を著しく促進し, 誘導期を短縮することがわかった。また, ジラウリルスルフィドはかえって遅延させる結果となった。金属ナトリウムの場合は触媒効果はトリエチルアミンなどよりさらに大であった。このときにもエチルアルコールの添加は効果があり, 水酸基の促進効果が著しい。

6. PGE とラウリルアルコール (以下 LA と略記) との反応 アルコールとフェニルグリシジルエーテルとの反応は擬一次式にしたがう¹⁴⁾。PGE と LA とを反応させ反応率を求めた結果を図 6 に示した。

エポキシ基消失速度をつぎの一次式として計算した。

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

ただし a : PGE 初濃度 (M/g)
($a-x$): PGE 残存濃度 (M/g)

この結果を図 7 に示した。

図 6 PGE と LA との反応 (50±0.1°C 測定)

PGE:LA:アミンM比

- (1) ○ 1:1: トリエチルアミン 0.11 (0.24 g)
(2) × 1:1: トリエチルアミン 0.01 (0.02 g)
(3) □ 1:1: トリ-*n*-ブチルアミン 0.1 (0.40 g)
(4) △ 1:1: トリ-*n*-ブチルアミン 0.01 (0.04 g)
(5) ◆ 1:0: トリエチルアミン 0.1 (0.22 g)
PGE 単独重合

図 7 PGE と LA との反応速度 (50±0.1°C 測定)

PGE:LA:アミン比M

- (1) ○ 1:1: トリエチルアミン 0.01
(2) × 1:1: トリエチルアミン 0.1
(3) △ 1:1: トリ-*n*-ブチルアミン 0.01
(4) □ 1:1: トリ-*n*-ブチルアミン 0.1

その結果, 反応初期においては誘導期が認められ, 触媒量が多いと短縮されることがわかった。なお, 反応率が 5~75% までは同一速度定数となるが, 75% 以上になると速度定数が異なってくる。

7. PGE, LA, DM 三成分系での競争反応 40±0.1°C で行ない, PGE と生成物の水酸基と反応するか

図 8 に示した。

(1) ○ PGE 反応率曲線
(2) × DM 反応率曲線

$$\begin{aligned}
 &1) \quad R_3N + R'SH \longrightarrow R_3\overset{\oplus}{N}H + R'\overset{\ominus}{S} \\
 &\quad R'\overset{\ominus}{S} + \underset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{CH}_2}}\text{-CH-} \longrightarrow R\text{-S-CH}_2\text{-CH-} \underset{\text{O}^\ominus}{\underset{\diagup}{\text{O}}} \\
 &\quad R'\text{-S-CH}_2\text{-CH-} \underset{\text{O}^\ominus}{\underset{\diagup}{\text{O}}} + R'SH \longrightarrow R'\text{-S-CH}_2\text{-CH-} \underset{\text{OH}}{\underset{\diagup}{\text{O}}} + R'\overset{\ominus}{S} \\
 &2) \quad R_3N + \underset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{CH}_2}}\text{-CH-} \rightleftharpoons R_3\overset{\oplus}{N}\text{CH}_2\text{-CH-} \underset{\text{O}^\ominus}{\underset{\diagup}{\text{O}}} \\
 &\quad R_3\overset{\oplus}{N}\text{CH}_2\text{-CH-} \underset{\text{O}^\ominus}{\underset{\diagup}{\text{O}}} + R'SH \rightleftharpoons R_3\overset{\oplus}{N}\text{CH}_2\text{-CH-} \underset{\text{OH}}{\underset{\diagup}{\text{O}}} + R'\overset{\ominus}{S}
 \end{aligned}$$

8. 反応におよぼす添加物の影響の粘度法による検討 PGE (3 ml), DM (5 ml), トリエチルアミン (0.02 g) 混合系に第2の添加物 4.4×10^{-4} モルを加え、 $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で反応させ相対粘度変化 (第2の添加物を加えたときの落下時間/初めの落下時間) を求めた結果を図 9.10 に示した。

(1) +	添加物なし		
(2) △	エチルアルコール	0.02 g	添加
(3) □	ニトロベンゼン	0.06 g	"
(4) ●	ジメチルホルムアミド	0.036 g	"
(5) ×	フェノール	0.04 g	"
(6) *	酢酸	0.03 g	"

(1) +	α -ナフトール	0.063 g	添加
(2) Δ	α -キシレノール	0.054 g	"
(3) $\times$	<i>p</i> -メトキシフェノール	0.055 g	"
(4) ●	<i>p</i> -ニトロフェノール	0.061 g	"
(5) □	添加物なし		

図 9, 10 から、エチルアルコールの添加により反応進行に伴う粘度上昇が著しく、PGE 減少から求めた前の結果によく対応している。したがって粘度法は反応速度を知るための簡易法として採用できることがわかった。

したがって前に実験しなかった添加物の定性的効果を図 9, 10 から知ることができる。すなわちニトロベンゼン, ジメチルホルムアミドは影響なし, フェノール, α -ナフトールは少し抑制効果があり, フェノールに電子供給基のメトキシルおよびメチル基のあるものは少し促進作用があることがわかった。さらに酢酸の存在はほとんど反応を進まなくさせることがわかった。これは触媒のトリエチルアミンが酢酸により遮へいされるためと考えられる。

IV. 結 論

PGE と DM とのモデル実験によりメルカプタンはアミンのアミド基のごとくエポキシ基との反応性に富んでいるものではなく, 硬化剤を添加し初めて著しく反応が促進される。これらの硬化促進剤としてトリエチルアミン, トリ-*n*-ブチルアミンのごとき第 1, 2, 3 級ポリアミン, あるいはエチルアルコールなどが用いられる。約 50°C の反応ではエポキシ基へのメルカプト基の付加反応が主として起る。触媒無添加の場合, 反応にはかなり高温 (150°C 以上) を要するが, 途中で反応が早くなる

現象は生成物自体の水酸基によって接触されること, また, アミン系触媒の種類により反応速度が異なるのは触媒のアミンの塩基度と立体構造に原因すると推察されることなどがわかった。

文 献

- 1) K.R. Cranker, *Ind. Eng. Chem.* **48** 98 (1956)
- 2) L. Shechter, *Ind. Eng. Chem.* **48** 94, 86 (1956); *ibid.* **49** 1107 (1957)
- 3) 加倉井, 野口, 有合化 **18** 485 (1960)
- 4) 同上, 工化 **63** 294 (1960)
- 5) 酒井, 杉山, 石井, 工化 **67** 333 (1964)
- 6) 西村, 工化 **65** 2065 (1962)
- 7) *BP* 730,670; 680,001; 681,991
- 8) F. Berb'e, *Bull. Soc. Chem. Belges* **59** 449 (1956)
- 9) 古川, 小田, 工化 **55** 673 (1952)
- 10) *Org. Synth. Coll.* Vol. 1, 29, Vol. 2, 246
- 11) *Org. Synth. Coll.* Vol. 3, 363
- 12) 杉山, 有機化合物の微量確認法 p. 99 (培風館刊)
- 13) Noller, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 2104 (1946)
- 14) C.G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1119 (1948)

日本学術会議第 8 期会員選挙登録について

来年 11 月 25 日に日本学術会議第 8 期会員選挙が行なわれます。日本学術会議会員の選挙において, 選挙し, または選挙されるためには, 日本学術会議事務局に備えた有権者名簿に登録されなければなりません。

1. 登録カードの提出について

- (1) 前回 (第 7 期昭和 40 年) の選挙の有権者については, 前回提出のカードにより, 本年資格審査が行なわれました。これに関し, 日本学術会議中央選挙管理会から登録カードを提出されるよう通知のあった方以外の方は, すべて有権者名簿に登録されますから, あらためて登録用カードを提出する必要はありません。
- (2) 前回の選挙の有権者以外の方および前回の選挙の有権者で中央選挙管理会からあらためて登録用カードを提出されるよう通知のあった方が, 今回の選挙に登録を求める場合は, 中央選挙管理会に登録用カード用紙を請求入手のうえ, 昭和 43 年 3 月 31 日ま

でに中央選挙管理会に必着するよう登録用カードを提出しなければなりません。

2. 登録用カード用紙の請求について

- (1) 登録用カード用紙の請求に関し, 大学, 研究機関等に対して, 登録用カード用紙請求者名簿の提出を依頼して, 便宜上これをもって「登録用カード用紙請求書」に代え, その提出された名簿に基づき, 中央選挙管理会から当該大学, 研究機関等あて一括カード用紙を送付します。
- (2) 前記大学, 研究機関等に所属しない方等で今後個人でカード用紙を請求する方は「登録用カード用紙請求書」を直接中央選挙管理会あて提出して下さい。

3. 有権者等の異動届について

有権者は氏名, 住所, 本籍, 勤務機関および職名および勤務地のいずれかに異動があったとき, 博士の学位を取得した場合または住居表示の変更のあったときは, そのつどすみやかに「有権者異動届」を中央選挙管理会に提出しなければなりません。