

ジフェニルエーテルスルホンの合成

2018年5月21日

合同会社 播羊化学研究所

代表社員 辻村 豊

1. 目的

図1にあります、ジフェニルエーテルスルホンの合成のご依頼がございましたので、実施致しました。

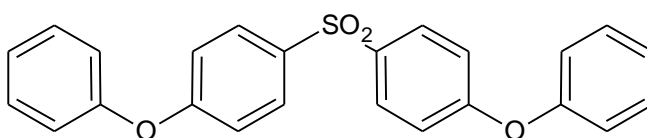
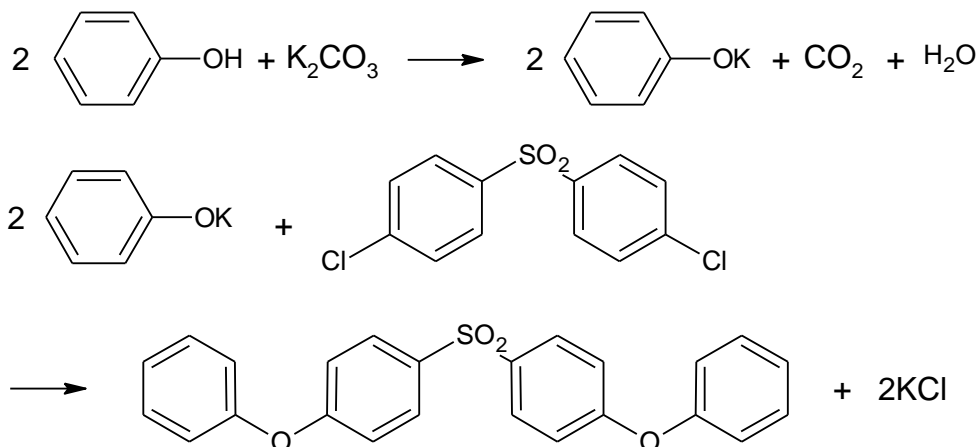


図1 ジフェニルエーテルスルホン

2. 手法

ご依頼側からの処方等の詳細な提示がございましたので、調査から始めました。

その結果、実験化学講座、4版、28巻、高分子合成、p.357-358(付録参照)の【実験例5・10】を参考とし、スキーム1に示す合成経路を考案致しました。



スキーム1 ジフェニルエーテルスルホンの合成経路

スケールは上記参考例のスケールをそのまま適用し、ビス(4-クロロフェニルスルホン)=0.1mol、28.7gでスタート致しました。

なお、参考例からの変更点として以下のように計画致しました。

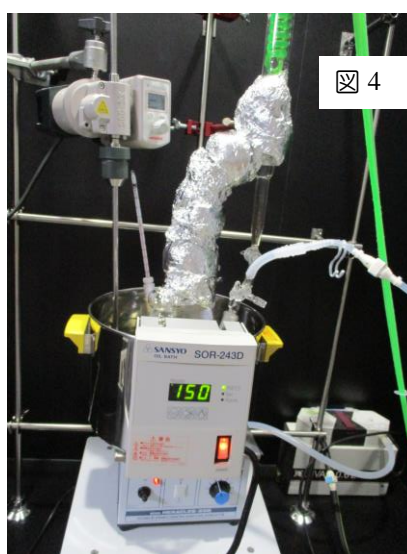
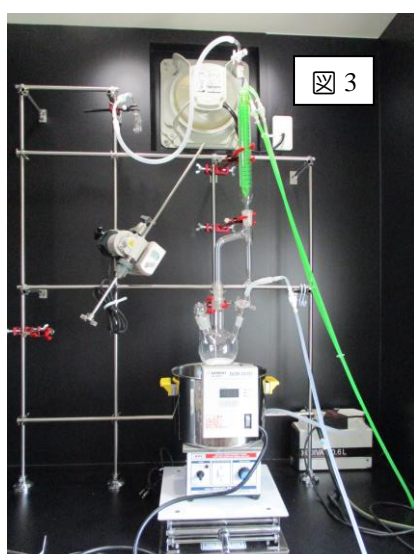
- ① 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノール A)をフェノールにしました。
- ② ビス(4-クロロフェニルスルホン)とフェノールの官能基量を合わせるためにフェノールを2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの2倍 mol 量としてモル当量を合わせ、更に反応を確実に進めるために2割過剰としました。具体的には $0.1 \times 2 \times 0.24 = 0.24 \text{ mol} = 22.5864 \approx 28.6 \text{ g}$ としました。
- ③ なお、フェノールを1.2倍に増量したことに合わせて炭酸カリウムも1.2倍 ($17.25 \times 1.2 = 20.7 \text{ g}$)
- ④ 目的物はポリマーではなく、低分子であるため、沈殿工程等を経ずに、一般的な処理方法であるジエチルエーテル抽出、水洗(KCl、Ar-OKを除去)、NaOH水洗浄(未反応フェノールを除去)で精製することに致しました。

3. 結果

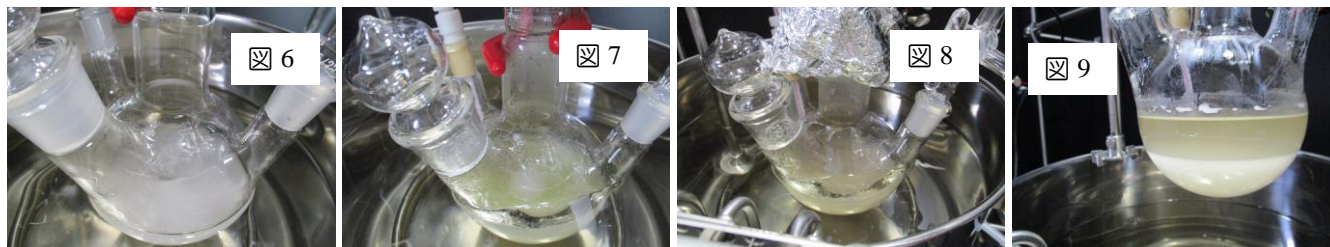
(1) Ar-OK の合成

フェノール (mp.=43°C) は熱風乾燥機 (設定=60°C) にて予め加熱・融解させておきました。(図 2)

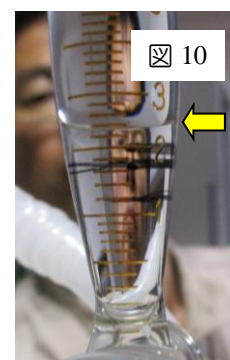
図 3 に示すように、Dean-Starkトラップを備えた装置構成で、ビス(4-クロロフェニルスルホン)=28.7g、フェノール=28.6g、炭酸カリウム=20.7g、ジメチルアセトアミド(DMAC)=150ml、トルエン(75ml=容器内、25ml=Dean-Starkトラップ部)を仕込み、還流させました。還流促進のために、Dean-Starkトラップ部の外側にボロ布をアルミ箔で包んだ手製の断熱材を巻いて保温しました。(図 4) 還流時はオイルバス温=150°C、内温=127°Cでした。(図 5)



なお、容器内の様子は仕込み直後(図6)、還流開始時(図7)、還流終了直線(図8)と一貫して白濁し、還流終了後も沈殿物が見られました。(図9)最初は炭酸カリウム、反応後はAr-OKが析出していた可能性も考えられますが、沈殿物の内容は不明です。

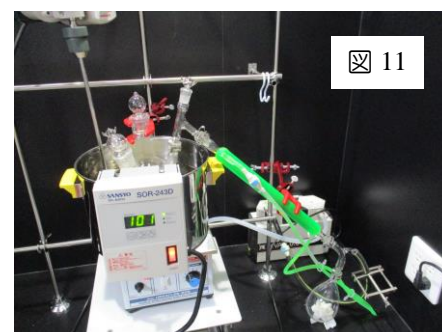


また、一時期還流が Stop したこともあり、参考例の 6 時間より還流時間を延長して、7 時間半後に加熱を停止させました。この時、水の析出量は約 2.4ml(図10)、重量測定でも 2.4g で、理論値=18×0.1+1.2=2.16gより多くなりました。増加の原因は空気中の水分を吸い込んだのか、誤差範囲なのかは不明ですが、いずれにしても、析出した水量は予測値より上回ったことから、反応は首尾よく進んだものと判断しました。



この後、トルエンを減圧で留去しました。反応温度を上げるためと考えられます。図11に示すように、ダイヤフラムポンプで減圧、オイルバス温=100~101℃で行いました。

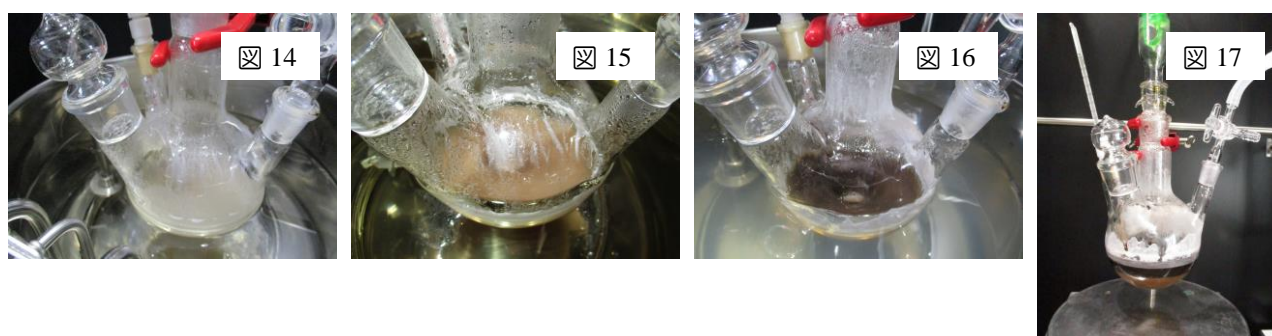
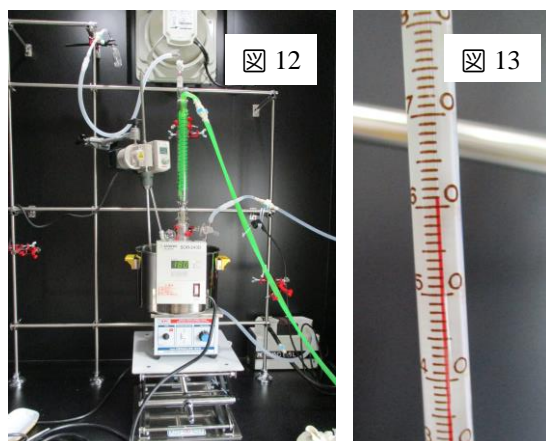
回収されたトルエン=71.17g≒83mlでした。容器内へのトルエンの仕込み量は 75mlでしたが、充填時に一部 Dean-Stark 側から流れ出たことや、トラップ内に水が入って押し出されて増量したことを考慮すると、さほど違和感はないと考えました。



(2) ジフェニルエーテルスルホンの生成と分離・精製

続いて図 12 に示す器具構成で、温度をオイルバス温=180℃、内温=160~161℃(図 13) で 12 時間反応させました。なお、反応容器内は昇温前(図 14)、内温 160℃到達時(図 15)、反応終了直前(図 16)と内容物が茶色に着色、次第に濃くなって行き、加熱終了後には茶色の溶液中に白色の沈殿物が生成していました。(図 17)

ここで反応容器中の茶色溶液+白色沈殿物を No.2 サンプル管に取り出し、ジエ



チルエーテルを添加、続いて蒸留水を添加して様子を見ました。その結果、白色のダマ状物質が発生しましたが、ジエチルエーテルの量が多いと、ダマ状物質の発生量は少なくなる傾向にありました。おそらく高沸点の極性溶媒である DMAc (bp.=165℃) の影響がかなり大きいと見られます。

当初反応容器へジエチルエーテルを加えて内容物を分液漏斗へ移し、水洗を行うつもりでしたが、分液漏斗内でダマの発生は作業困難になる懸念もあり、まずはビーカー内で処理することにしました。

そこで、反応容器内へ 350ml のジエチルエーテル(DMAc の 2 倍以上)を入れて内容物を 1L のビーカーに移しました。スターラーピースを入れ、マグネチックスターラーで攪拌すると、濁った薄茶色の液となりました。(図 18)ここで、白濁している原因は不明でしたが、KCl のような無機塩である可能性もあったので、蒸留水を 50ml 添加して様子を見ようとした結果、予備実験と同様に白色のダマが発生しました。(図 19)ただ、そのまま静置すると下部に濃い茶色の層が出現しました。(図 20)

ここで、濃い茶色の層は水と DMAc の混合物を中心とする層と予測し、上澄みをデカンテーションで分離、500ml のナスフラスコへ移し、エバポレートして固形分が回収できるか否かを調べることにしました。(図 21)



図 18



図 19

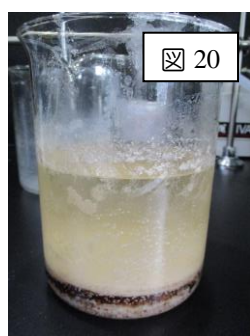


図 20

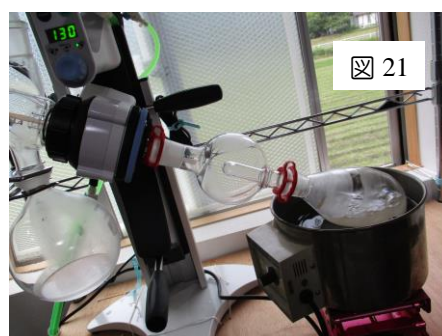


図 21

その結果、白色の結晶性と思しき固形分と、黄色の上澄みが生成しました。(図 22) 上澄みは DMAc 層である可能性が高く、まずは高沸点である DMAc の除去を優先することにしました。

黄色の上澄みをデカンテーションで取り除き、スターラーピースとメタノール¹50ml をナスフラスコへ入れ、洗浄することで、DMAc の除去を試みました。

メタノール攪拌後、ろ過を行いました。しかしながら、ろ紙が濡れて乾燥困難ゆえ固形分取り出し時にろ紙破損が予想できたため、ろ紙ごと減圧乾燥(60℃)させました。

一方、ビーカーに残った側も白色固形分が多数存在していたこと(図 23)から、同様にメタノールで洗浄後、ろ過しました。ここでもろ紙が濡れ過ぎていたため、同様に減圧乾燥(60℃)させました。(図 24)ここで上澄み由来の部分をサンプル 1、ビーカー残留由来の部分をサンプル 2 と称することに致します。(図 25、減圧乾燥後)

サンプル 1 は白色で 16.45g でした。サンプル 2 は 36.72g で、やや着色していました。これは図 23 に見られますように、茶色の液状成分由来の着色、おそらく DMAc が原因ではないかと考えられます。

ろ過物を水洗およびアルカリ水洗を行うためにジエチルエーテルに溶かそうと、マグネチックスターラーを用いて激しく攪拌しましたが、不溶部分が残りました。これはサンプル 1 と 2、同じでした。なお、図 26 はサンプル 2 の場合です。そこで、ジエチルエーテルを追加したり、蒸留水を添加したりしましたが、雲状の中間層が発生し、溶液層同士での分離はできませんでした。(図 27)

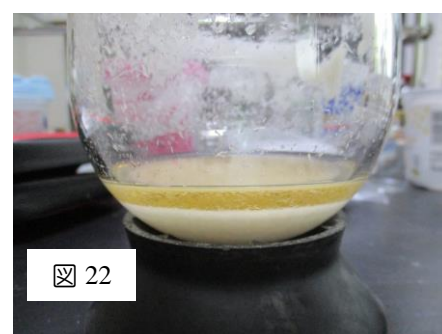


図 22

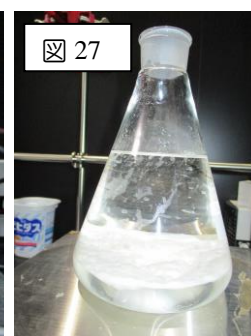
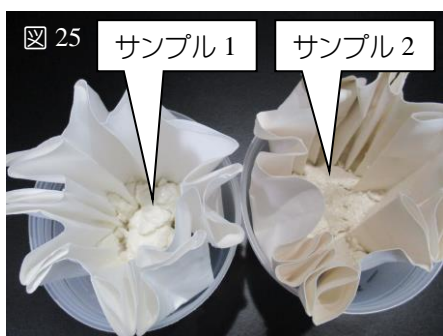


図 23



図 24

¹ 固形分を少量取り出し調べたところ、メタノールへの溶解性が低いと見られたために、メタノールを選択しました。

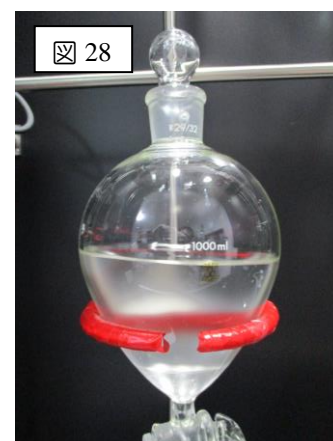


結局、サンプル 1 については、エーテル=400ml、蒸留水=100ml 添加した状態でジエチルエーテル層をデカンテーションで取り出し、更にジエチルエーテル=100ml で再度攪拌し、デカンテーションでジエチルエーテル層を分液漏斗へ移しました。

蒸留水=50ml で 2 回、1%NaOH 水=50ml で 2 回、更に蒸留水=50ml で 2 回洗浄しました。いずれの場合もきれいに分離しました。(図 28) なお、最後は水相の pH はほぼ 7 になったことを確認しております。

サンプル 2 についても、ろ過物状態にジエチルエーテル=500ml、蒸留水=100ml を添加した状態で攪拌、デカンテーションで分液漏斗へジエチルエーテル層を移し、サンプル 1 と全く同じ洗浄を行いました。

分液・洗浄後、ジエチルエーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレートして、溶剤を留去させました。(図 29) 結晶性の固形分が析出しました。サンプル 1 の収量=3.71g (収率=9.22%)、サンプル 2 の収量=4.88g (収率=12.13%) でした。



(3) 分析

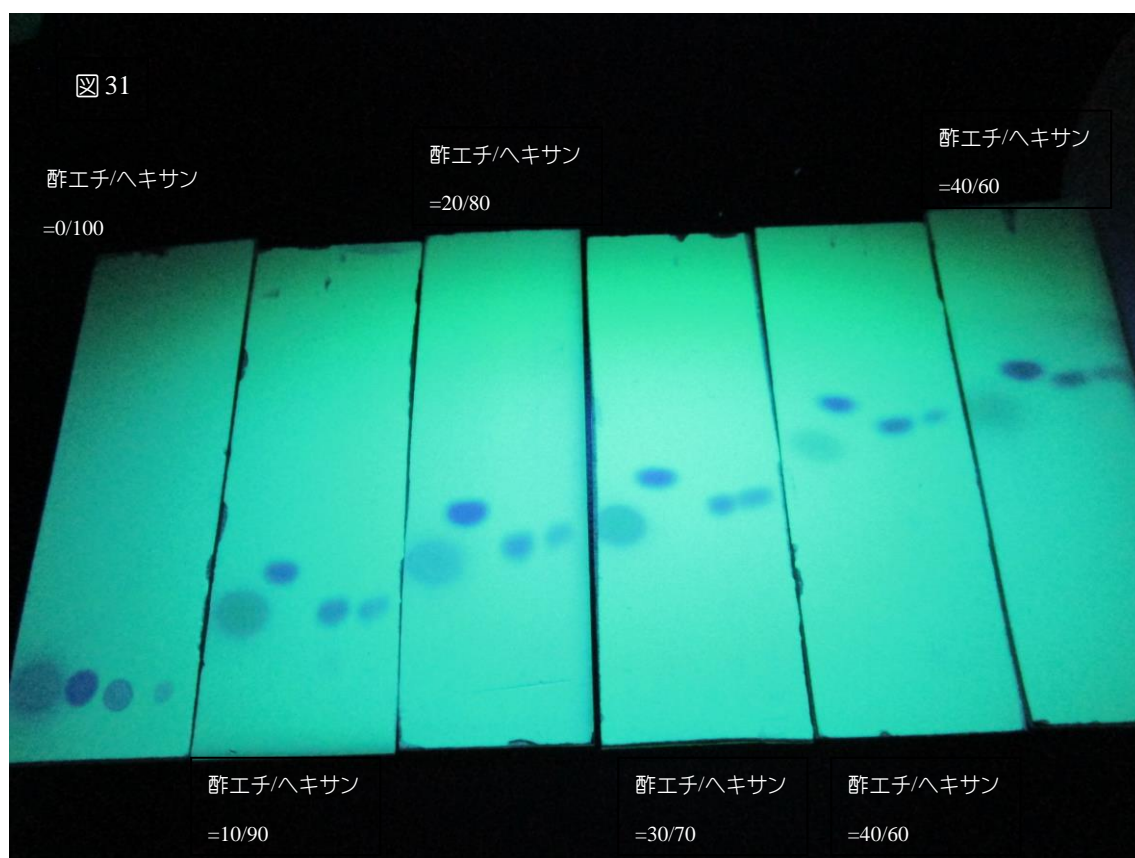
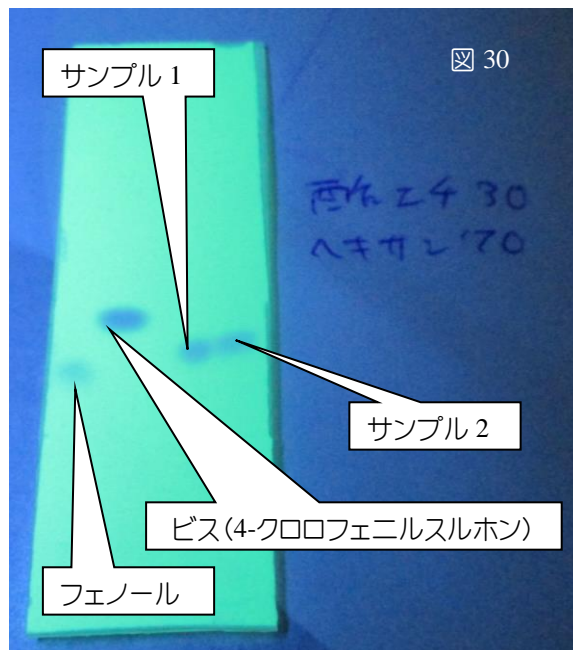
ビス(4-クロロフェニルスルホン) サンプル1および2をTLC(シリカ)で分析しました。

図30は展開溶媒を酢酸エチル/ヘキサン=30/70(重量比)とした場合の結果です。原料のフェノール、ビス(4-クロロフェニルスルホン)、生成物のサンプル1および2を対象としました。

図31は酢酸エチル/ヘキサン=0/100、10/90、20/80、30/70、40/60、50/50(重量比)とした場合の結果です。

TLCの結果より、サンプル1と2は同一化合物で、原料とは異なる物質と考えられます。このことから、サンプル1と2は目的物である可能性はありますが、TLCだけでは限界で、NMR、FT-IR、MSなど更なる分析を経ないと断定はできません。

また、極性はフェノール<サンプル1=サンプル2<ビス(4-クロロフェニルスルホン)となりました。



4. 考察

図1のジフェニルエーテルスルホンの合成を目的として検討致しました。

以下は、目的物が首尾良く合成できたことを前提とした考察です。

最初から原料が溶媒に溶解しなかったことから、不安が付きまとう合成でした。特に160℃での反応は不均一系であり、おそらく目的物は不溶物となって析出していた可能性が高いと思われます。(図17)

更に精製に至っては困難を極め、結果として、収率はトータルでも21%程度と低い値となってしまいました。

その原因として、元々反応が進みにくい系であり、160℃という高温が要求される、それがゆえに、扱いが困難な高沸点のジメチルアセトアミドを用いている点であろうと考えられます。参考例の反応では、目的物は高分子化するため、沈殿を生成させることにより、容易にジメチルアセトアミドと分離できると推測できます。しかしながら、今回の場合、目的物は低分子であり、図17付近で考察したように、目的物は溶媒に不溶である可能性もありますが、完全にそうであるとも言い切れず、解明には更なる検討が必要です。

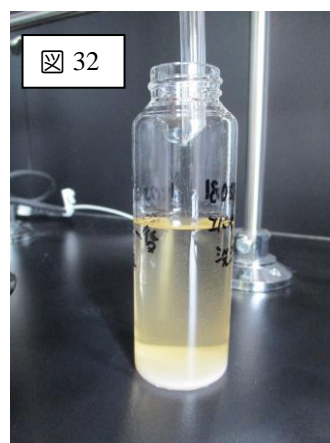
また、TLCの結果より、目的物の構造から、極性は少なくとも原料であるビス(4-クロロフェニルスルホン)より高いことが判明し、有機溶剤への抽出が困難になった一因と考えられます。

いずれにせよ、収率が低いながらも、目的物である可能性がある物質が得られました。今後はこの物質が本当に目的物であるか否かが焦点です。

仮に目的物であったとすれば、標品となり、非常に重要な成果となります。

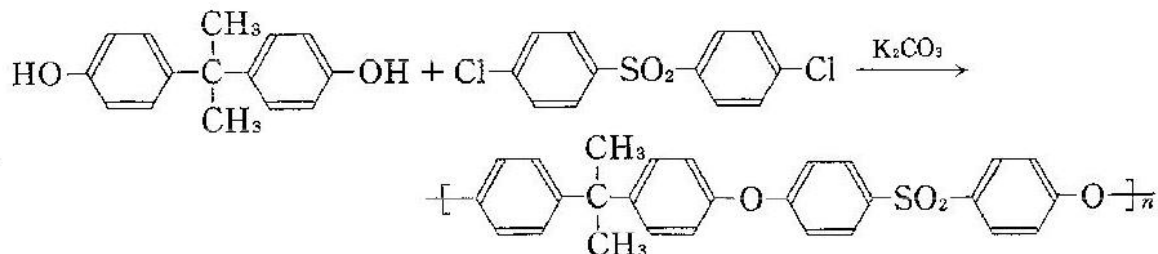
なお、今回は図27における混合物より、ジエチルエーテル層で抽出、デカンテーションで取り出しましたが、残りの中間層、下層に目的物が含まれている可能性もあります。多量の有機溶剤を用いて、再度抽出を試みる方法はあり得ます。ただ、そのためには、今回用いたジエチルエーテルが必ずしも最適とは言い切れず、予備調査をすべきと思われます。

また、図32は図22における混合物から上層をデカンテーションで除き、更にメタノールで洗浄した洗浄液です。若干ではありませんが、結晶性の固形分が析出しております。予備実験で目的物はメタノールにあまり溶けないと予測したものの、ろ液より結晶性の固形分が析出したことから、溶解度は低いものの、メタノールにも溶解することがわかりました。この現象を利用して、精製には再結晶という選択肢もあり得ると言えますが、フェノールんど残存原料やKCLなど生成無機塩の除去との絡みで処方は慎重に選択すべきと考えます。



である^{23,24)}。重合速度は強塩基を用いた場合より遅いが、高重合体を簡便に得る方法として有用である。

【実験例 5・10】 芳香族求核置換反応による芳香族ポリエーテルスルホンの合成²⁴⁾



かきませ機，窒素導入管，Dean-Stark トラップを備えた 500 ml 三つ口フラスコに 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (22.8 g, 0.1 mol)，ビス(4-クロロフェニル)スルホン (28.7 g, 0.1 mol)，炭酸カリウム (17.25 g, 0.125 mol)，ジメチルアセトアミド (DMAc) (150 ml)，トルエン (75 ml) を入れる。この混合物を窒素雰囲気下，6 時間還流し，その後，過剰のトルエンを減圧に除く。さらに，反応混合物を 160°C で 10~12 時間加熱する。粘性のある溶液を 100°C に冷却後，クロロベンゼン (75 ml) を加え，副生した無機塩をガラス濾過器で濾過する，濾液を酢酸で中和し，溶液 (25 ml) に対して水-メタノール (250 ml, 1:1) を使用してポリマーを沈殿させる。得られたポリマーを濾別し，水-メタノール，水の順でよく洗浄した後，ポリマー中に残存する塩を除くために，1 時間沸騰水中で還流する。ポリマーを濾別し，減圧乾燥 (100°C) すると定量的収率で η_{inh} が 1.0 dl g^{-1} (DMAc 中, 0.5 g dl^{-1} , 25°C) 程度のポリマーが得られる。

文 献

- 1) A. H. Fawcett, "Olefin-sulfur dioxide copolymers" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 10, ed. by H. F. Mark, *et al.*, John Wiley (1987), p. 408.
- 2) K. J. Ivin, and N. A. Walker, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 2371 (1971).
- 3) H. D. Noether, *Text. Res. J.*, **28**, 533 (1958).
- 4) C. C. Price and E. A. Blair, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 171 (1967).
- 5) 今井淑夫, 上田充, 加藤淳, 狩野好美, 高分子論文集, **37**, 445 (1980).
- 6) K. R. Huffman and D. J. Casey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 843 (1985).
- 7) G. B. Butler and A. J. Sharp, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **9**, 125 (1971).
- 8) E. M. Pearce, *J. Polym. Sci.*, **40**, 273 (1959).
- 9) 今井淑夫, 有合化, **43**, 932 (1985).
- 10) J. A. Moore ed., "Macromolecular Synthesis", Col. 1, John Wiley (1977), p. 105.
- 11) Y. Imai, Y. Asamidori, T. Inoue, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 583

- (1981).
- 12) J. E. Harris and R. N. Johnson, "Polysulfone", in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 13, ed by H. F. Mark, *et al.*, John Wiley (1988), p. 196.
 - 13) S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis", Vol. 1, Academic Press (1974), p. 251.
 - 14) P. E. Cassidy, "Thermal Stable Polymers", Marcel Dekker (1980), p. 53.
 - 15) J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", Plenum Press (1983), p. 160.
 - 16) S. M. Cohen and R. H. Young, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 722 (1966).
 - 17) 岩倉義男, 宇野敬吉, 原重義, 滝口照夫, 有合化, **25**, 797 (1967).
 - 18) M. Ueda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 271 (1985).
 - 19) H. A. Vogel, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2035 (1970).
 - 20) R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2375 (1967).
 - 21) T. E. Attwood, D. A. Barr, T. King, A. B. Newton, and J. B. Rose, *Polymer*, **18**, 359 (1977).
 - 22) T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freemann, L. R. Hoy, J. B. Rose, and P. A. Staniland, *Polymer*, **22**, 1096 (1981).
 - 23) D. P. Mohanty, J. L. Hendrick, K. Gobetz, B. C. Johnson, I. Yilgoer, E. Yilgoer, R. Yang, and J. E. McGrath, *Am. Chem Soc., Polym. Prepr.*, **23** (1), 284 (1982).
 - 24) R. Viswanathan, B. C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1827 (1984).

硬化剤 1922A の評価

2019 年 12 月 21 日

播羊化学研究所

辻村 豊

1. 目的

室温硬化型エポキシ樹脂用硬化剤としてエポニック製の 1922A の評価を行いました。これは同じエポニック製の硬化剤 J-80E (可使時間=106 分) の可使時間を短縮するための代替案の検討になります。

2. 内容

- ① 図1が今回用いた樹脂および容器類になります。鉄缶 (直径≒40mm) とヨーグルト用容器 (再利用品) には予め離型剤 (ダイキン工業製、DAIFREE、GA-7500) を塗布しておきました。
- ② 主剤は三菱ケミカル製 JER828 (エポキシ当量=189)、硬化剤は今回の検討対象である 1922A (活性水素当量=55) に加えて、比較用としてエポニック製の J-80E (従来品その1、活性水素当量=80)、2089K (活性水素当量=75、ゲルタイム=11 分) と大都産業製の X-9588 (従来品その2、活性水素当量=101) を用いました。
- ③ 以下作業の流れになります。
- ④ 30ml のポリカップに JER828 を 10g 程度秤量します。13.57g でしたので (図 2)、必要な 1922A の量 = $13.57 \times (55/189) = 3.94894179 \div 3.95\text{g}$ となります。
- ⑤ 続いて、消泡剤フローレン AC-2300C (共栄社化学製) を 1 滴添加しました。1 滴は約 0.03 g でした。(図 3) ここで総樹脂量 = $13.57 + 3.95 = 17.52\text{g}$ となりますので、AC-2300C が 0.03g であれば、添加量 = $0.03 \div 17.52 \times 100 = 0.17\%$ となります。共栄社化学の技術資料によりますと、添加量 = 0.1~1.0% とありますので、その範囲内に入っており、問題はないと考えます。



図 1

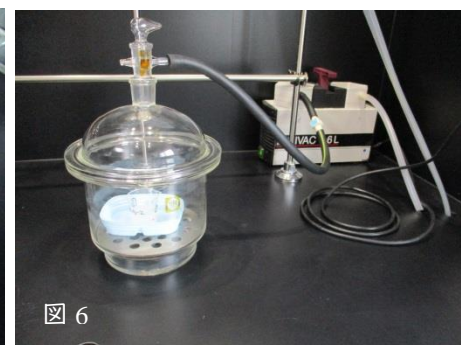
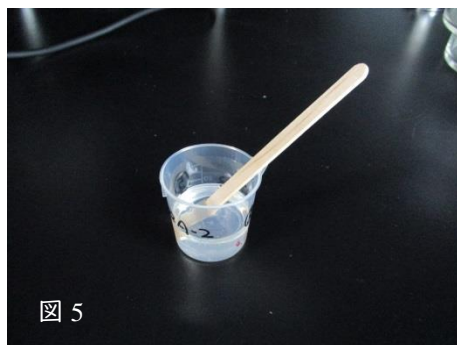
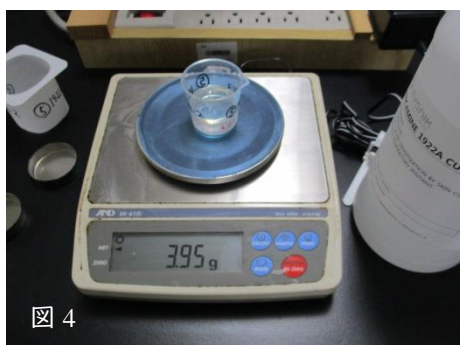


図 2

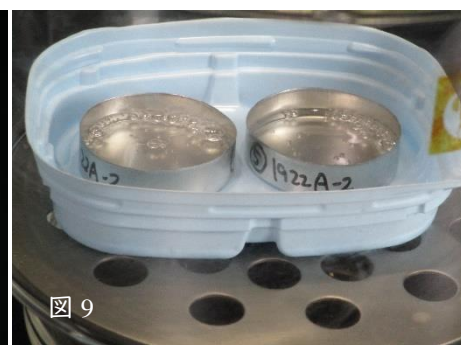


図 3

- ⑥ 硬化剤(1922A)を3.95g添加しました。(図4)
- ⑦ 木製スティックで混合しました。(図5) 混ざりが良くなかったので200回以上かきまわしました。
- ⑧ 第1回目の脱泡を行いました。(図6)



- ⑨ 鉄缶に樹脂を約5gキャストしました。(図7)
- ⑩ 薄い硬化物作製用にヨーグルトのリサイクル容器に約2g秤量しました。(図8)
- ⑪ 第2回目の脱泡を行いました。(図9)



- ⑫ 熱風乾燥機を25℃にセットし、樹脂をキャストした鉄缶などを中に入れ、9日間静置しました。なお、乾燥機内にセンサーを入れ、温度も記録しました。(図10および図11)



- ⑬ 硬化剤が J-80E、2089K、X-9588、1922A (2 回目¹) の場合も同様に作業を行い、合計 5 サンプルを試験致しました。
- ⑭ 9 日間、定期的に取り出し、指でタック性を調べて、硬化状況を確認致しました。
- ⑮ 9 日後に一部サンプル (25℃だけで保管分) を取り出し、残りのサンプルを 60℃×3h 加熱しました。
- ⑯ 鉄缶から硬化物を取り出して状態を確認致しました。特に硬化物の割れ状態等について観察致しました。

3. 結果

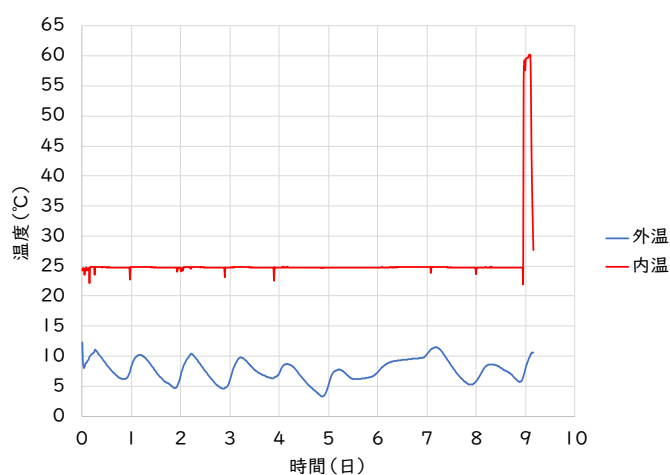
(1) 温度測定結果

結果を図 12 に示します。外温は一日の外気の変化に合わせて動きますが、乾燥機内の温度は設定の 25℃をほぼ維持しておりました。

時折温度低下が見られますが、これは乾燥機の扉を開けた際に一時的に温度が 3℃程度低下したに過ぎず、検討結果には影響がないと考えます。

また 9 日後には追加熱試験を 60℃×3h 行いましたので、乾燥機内の温度が 60℃まで上昇しております。

図 12 乾燥機内外温度測定結果



(2) タック性試験結果

- 約 4 時間後、1922A と J-80E にはタック性が見られましたが、2089K と X-9588 にはタック性は確認できませんでした。
- 1 日後には、J-80E もタック性がなくなりましたが、1922A にはタック性が残り、結局 9 日間後もタック性が残り、最後まで未硬化となりました。

¹ 検討開始後、直ぐに硬化不良が見られたため、2 日後に配合ミスの検証と再現性確認のために再試験を並行して行いました。

(3) 取り出し後の様子(追加熱なしの場合)

結果を図 13 に示します。

★ 1922A

再試験分も含めて、割れやヒビなど破損は見られなかったものの、未硬化部分が残りました。この未硬化部分については、後程考察致します。

★ J-80E

一定の程度の強度はあるものの、ヒビ(鉄缶でキャスト)や割れ(ヨーグルト容器でキャスト)が見られました。

★ 2089K

J-80E より硬化状態は良好であったものの、ヨーグルト容器でキャストした分を曲げたところ、割れてしまいました。半分を追加熱試験に回しました。鉄缶でキャストした場合は、割れも発生せずに取り出すことができました。

★ X-9588

ヨーグルト容器キャストした分を取り出そうとしたところ、粉々に砕けたため、残りは全て追加熱試験に回しました。



(4) 取り出し後の様子(追加熱ありの場合)

結果を図 14 に示します。

- ◆ 1922A は再試験分も含めて未硬化部分が残りました。
- ◆ 他の硬化剤を用いた場合は全て良好となり、強度も出ました。
- ◆ 特に割れや破損が見られた J-80E や X-9588 の場合も十分な強度が発現しておりました。



4. 1922A の硬化不良について)

1922A を硬化剤として用いて、9日間保管後、硬化物を取り出したところ、図 14 に見られますように、大半は硬化していたものの、キャスト中に空気に触れている上面部分のみが未硬化でした。

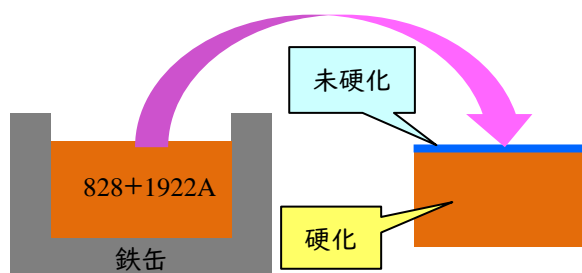


図 14

ここでチェック項目として以下を挙げます。

- ① 1922A そのものの異常は？
- ② JER828 との相性？
- ③ 配合ミス？
- ④ 混合が十分であったか？
- ⑤ 硬化中に湿気を吸ったか？
- ⑥ 1922A が揮発して蒸発したか？

① 1922A そのものについて

図 15 は今回使用した 1922A の外観になりますが、色は透明で、妙な臭いもなく、感覚的なものではありませんが、特に異常は見当たりませんでした。

ただ、製造ロット間のバラツキとなれば、もはや誤差範囲ではなく、1922A の使用は避けるべきと考ええます。

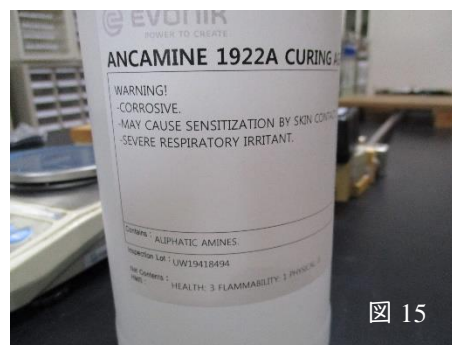


図 15

② JER828 との相性

図 16 はエボニック社が発行している 1922A の技術資料の一部です²。一番下の欄に『Recommended Use Level (phr, EEW=190)』と書いてありますが、これは明らかにビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量=189~190) のことを示しています。今回は典型的なビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量=189) である、JER828 を用いましたが、場違いな選択ではなかったと言えます。

TABLE 1: TYPICAL PROPERTIES

Appearance:	Colorless Liquid
Color ¹ (Gardner)	1
Viscosity ² @ 77°F (25°C) (cP)	10
Amine Value ³ (mg KOH/g)	507
Specific Gravity ⁴ @ 77°F (25°C)	1.00
Density @ 77°F (25°C) (lb/gal)	8.4
Flash Point ⁵ (°F)	335
Equivalent Wt/{H}	55
Recommended Use Level (phr, EEW=190)	29

図 16

² ©Evonik Corporation, 2017 | ANCAMINE® 1922A CURING AGENT | June 2017

③ 配合ミスについて

配合ミスは最もあり得るトラブルの一つと考え、検討開始 2 日後に再試験を行うことで検証しました。再度図 16 を元に、配合比を決定、秤量など作業を全て慎重に行いました。先行分と合わせて同じ結果となったことで、再現性があり、配合ミスの可能性もないと考えます。

④ 混合について

図 5 に示しましたように、全ての原料を秤量後、木製スティックで混合致しました。手動ではございますが、通常最低 100 回は攪拌しております。再試験の場合、200 回は攪拌致しました³。

ただ、十分な攪拌にもかかわらず、混合キャスト後は相分離が見られました。(図 17 と 18)

今回の硬化不良との関連が懸念されます。もっとも、上記のようにエポニック社がビスフェノール A 型エポキシとの使用を技術資料で謳っている限りは、相性に問題はないはずで、非常に不可解なことになります。

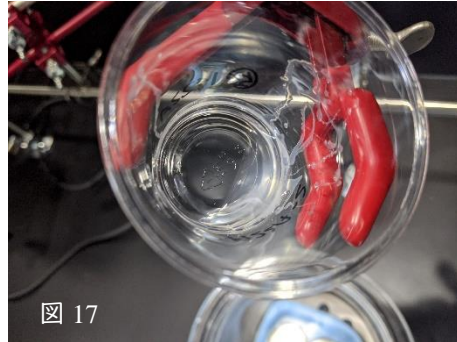


図 17



図 18

⑤ 硬化中に湿気を吸ったか否か?

未硬化部分がキャスト中に空気に触れる上面だけに見られたことから、湿気を吸うことにより、硬化剤が変質してしまったことが懸念されます。

そこで、乾燥機の湿度を測定致しました。図 19 に見られますように、湿度=44%と決して高いとは言えないので、湿気を吸い込んだ可能性は低いと考えます。



図 19

⑥ 1922A が蒸発した可能性

上記同様に、未硬化部分がキャスト中に空気に触れる上面だけに見られたことから、1922A が硬化中に容器上側より揮発して配合比にズレが生じ、結果として未硬化になった可能性があります。

TABLE 2: TYPICAL HANDLING PROPERTIES

Gel Time ⁶ [150g mix @ 77°F (25°C)] (min)	57
Peak Exotherm ⁷ (100g mass) (°F)	306
Peak Exotherm Time (min)	85

図 20

³ 前職時代、従業員の手抜きで、攪拌不足による事故(事件?)を体験したことがございます。

図 20 は再び 1922A の技術資料 (図 16 と同じ出典) の一部です。ゲルタイムが 25°C で 57 分となっております。更に図 21 はエボニックジャパン発行資料⁴の一部です。他の製品と比べても、1922A のゲル化時間は短い事がわかります。また、推奨配合比が示されていますが、他の製品においても、ビスフェノール A 型との配合を前提としていることがわかります⁵。

以上より、1922A はビスフェノール A 型エポキシ樹脂との反応は比較的速いと思われ見られます。反応さえすれば、JER828 と結合で繋がり、JER828 は室温で蒸発しないため、どう考えても 1922A が蒸発することは絶対にありません。ただ、一つの懸念点として硬化剤としては粘度が非常に低く、図 16 にありますように、25°C での粘度が 10cp であることから、1922A の構成成分は低分子アミンである可能性も高く、表面から蒸発した可能性もゼロではありません。

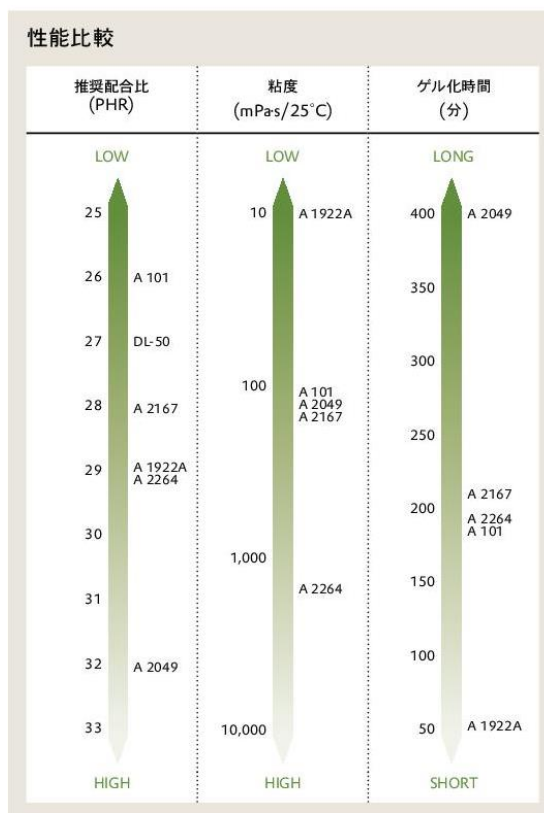


図 21

⁴ Epoxy Curing Agents Diluents | Accelerators | Adhesion Promoters Specialty Resins ©Evonik Corporation,2018

⁵ 1922A の配合比が図 16 で見たビスフェノール A 型エポキシとの配合量である 29 が示されていることから他も類推できるというわけです。

5. まとめ

硬化剤 J-80E の可使時間短縮のための代替硬化剤として、同じエポニック製の 1922A を試用致しました。その結果、十分な硬化が得られませんでした。原因について、様々な検証、考察を行ったものの、明確とはなりませんでした。

仮に製造ロット間のバラツキが影響したとなれば、今回の事態は誤差範囲を超えているものであり、論外となります。また同じ条件で、他の硬化剤が硬化速度に違いがあるものの、順調に硬化していることから、敢えて 1922A を使わず、更なる代替品を探す方が得策と言えます。

6. 今後について

改めて室温硬化型エポキシ樹脂というものを考えるきっかけとなりました。

きっかけとなった樹脂の要求特性ですが、

- ① 可能使用時間が 30 分
- ② 室温硬化
- ③ 数時間で硬化

でした。

この条件は決して特別なものではなく、ユーザー視点では至極当然と言えます。

ところが、一連の検討を始めたところ、商社、エポキシ樹脂メーカー、硬化剤メーカー、元エポキシ樹脂メーカー社員、エポキシ樹脂に特化したコンサルタントなど、様々窓口へ当たってみたものの、明確な情報を得ることはできませんでした。

その要因として、エポキシ樹脂系の開発が歴史的に職人技で進められ、医薬品開発のようにサイエンティフィックな事象に基づいて厳格かつ論理的に辿って来たわけではないことが、大きな支障となっていると考えられます。

しかしながら、逆の意味で、大きなチャンスでもあり、サイエンティフィックな思考の元、系統だった地道な開発を行えば、需要性の高い樹脂は実現できると考えます。

硬化剤 LH-210、1400F、EH-3636AS の評価

2020年8月27日

播羊化学研究所

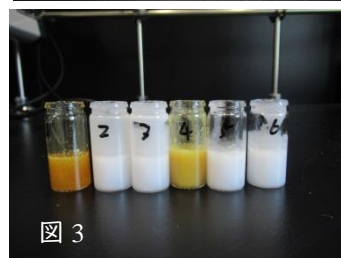
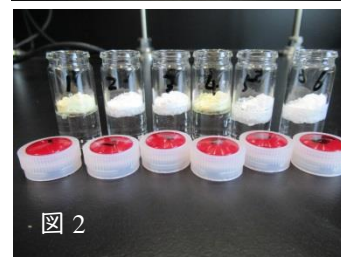
辻村 豊

1. 目的

潜在性硬化型エポキシ樹脂用硬化剤としてエポニック製 LH-210、1400F、ADEKA 製 EH-3636AS の評価を行いました。潜在性として 100℃ぐらいまでは増粘せず、150℃ぐらいで硬化するイメージを持っておりました。

2. 内容

- ① 図1が今回用いた樹脂および容器類になります。サンプル管は No.2 (5ml) になります。
- ② 主剤は三菱ケミカル製 JER828 (エポキシ当量=189、粘度=13000mPa・s/25℃) および ADEKA 製 EP-4530 (エポキシ当量=190、粘度=1000mPa・s/25℃) を用いました。
- ③ 硬化剤はエポニック製 LH-210 (淡黄色粉末)、1400F (白色粉末)、ADEKA 製 EH-3636AS (白色粉末) でした。
- ④ 以下作業の流れになります。
- ⑤ サンプル管に主剤 JER828 あるいは EP-4530 を 3g 程度ずつ秤量しました。
- ⑥ 続いて硬化剤を秤量しました。推奨配合量は JER828 が 100phr に対して、LH-210=10~25phr¹、1400F=4~15phr²、EH-3636AS=5~10phr³ でしたので、硬化剤の配合量は 10phr に統一し、0.3g 程度の添加と致しました。
- ⑦ 図2は硬化剤を秤量した段階、図3は爪楊枝で攪拌後の様子です。
- ⑧ 熱風オーブンで 60℃からステップ状に 180℃まで昇温しました。
- ⑨ 潜在性硬化促進剤の評価ですので、低温時には硬化しないことが必須です。その確認として、サンプル管を横に寝かせて流動性の確認を行いました。



¹ Evonik/Technical Data Sheet/SUNMIDE LH-210/January 2017

² Evonik/Technical Data Sheet/Dicyanex 1400F

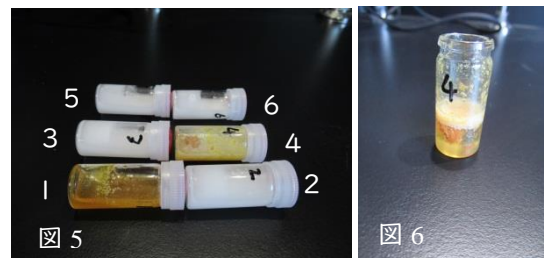
³ ADEKA/エポキシ樹脂カタログ/G01-0316A No.7-1

3. 結果

表 1 に結果をまとめ、その後に詳細を述べることに致します。

No.	1	2	3	4	5	6	
主剤	828	828	828	EP-4530	EP-4530	EP-4530	
硬化剤	LH-210	1400F	EH-3636AS	LH-210	1400F	EH-3636AS	
加熱時間							
(A)	60°C × 1h	硬化	流動性あり	流動性あり	硬化	流動性あり	流動性あり
(B)	(A) + 60°C × 1h	硬化	流動性あり	流動性あり	硬化	流動性あり	流動性あり
(C)	(B) + 80°C × 1h	硬化	流動性あり	流動性あり	硬化	流動性あり	流動性あり
(D)	(C) + 100°C × 1h	硬化	流動性あり	流動性あり	硬化	流動性あり	流動性あり
(E)	(D) + 120°C × 1h	硬化	流動性あり	流動性あり	硬化	硬化剤が沈降	硬化剤が沈降
(F)	(E) + 150°C × 1h	硬化	硬化剤が沈降	硬化剤がやや沈降	硬化	硬化剤の沈降増大	硬化剤の沈降増大
(G)	(F) + 180°C × 1h		炭化	炭化		炭化	炭化

- 図 5 は開始から 15 分の様子で、サンプル 4 にやや固形分の析出がみられますが、すべてのサンプルに流動性がありました。
- 60°C×1h の段階(表 1 中 A)で LH-210 を用いた場合(サンプル 1 と 4)は着色硬化し、期待した潜在性がないことがわかりました。特にサンプル 4 は相分離も発生していました。



(図 6)

- LH-210×828(サンプル 1)の容器が破損する F の段階までサンプル 1 とサンプル 4 の加熱を継続しました。
- なお、サンプル 1 の容器は破損したものの、樹脂の硬化自体は良好であることがわかりました。(図 7)
- 図 8 は 150°Cまで加熱した F 段階の様子ですが、サンプル 2、5、6 に硬化剤の沈降が見られます。特にサンプル 5 と 6 における硬化剤の沈降が顕著ですが、これは主剤の粘度がより低いことが影響していると考えられます。



図 7



図 8

- Fの段階で、流動性は見られたものの、増粘は発生していました。これは沈降した硬化剤がサンプル管の底に残っている様子からも推測できます。(図9)
- 沈降が発生していましたので、爪楊枝で攪拌し、加熱を続けました。(図10)
- Fの段階より30℃昇温させ、180℃で1時間加熱したところ、オープン周辺に悪臭が発生しておりました。
- サンプルを確認したところすべて発泡・炭化しておりました。(図11)
- 特にサンプル6は樹脂が噴出してしまいました。
- 急激な発熱が発生したと考えられます。



図9

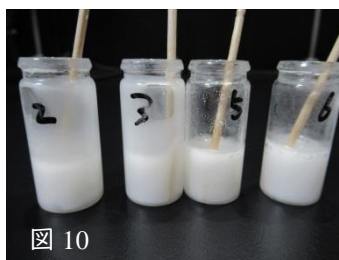


図10



図11

4. 考察

- まず、LH-210は60℃で硬化した上に、着色も激しいため期待外れでした。
- 続いて、1400FとEH-3636ASはどちらもDicy系であり、形状も同じ白色粉末ですので、同じ現象が起こったと考えられます。
- なぜ発泡、炭化したのか?です。
- 量が少量でしたので、蓄熱による影響は考えにくいです。
- また、ステップキュアを行い、急激に180℃まで昇温も行っておりません。
- 更に、1400Fにつきましては、TDS(テクニカルデータシート)を見て配合量主剤100phrに対して10phr、最終硬化温度も180℃と設定致しました。(図12と13)

TYPICAL PROPERTIES

Appearance	White, Crystalline Particles
Melting point (°C)	209-212
Particle Size (Microns)	
D90 < 10um	
D50 < 5um	
DICY purity, %	99 *
Equivalent Wt/(H)	21
Recommended Use level (phr, EEW=190)	4-15

図12 | 1400FのTDSより

TYPICAL CURE SCHEDULE

1-2 hr @ 180°C

図13 1400FのTDSより

- 今回、潜在性硬化剤を初めて扱ったので、何等かの操作ミスがあった可能性はあります。それだけ潜在性硬化剤の扱いが難しいのかもしれませんが。
- 仮に潜在性硬化剤の扱いが難しいとなれば、十分な注意を促す必要があります。しかしながら、実際には付録にありますような、英文且つ不親切はTDSが流れて来ただけでした。しかも炭化、噴出という、スケールが大きければ大事故につながる危険なものであり、大いに憤慨しております。
- なお、ADEKAのEH-3636ASにはTDSも付いて来なかったので論外と考えます。

5. 付録 LH-210 と 1400F の TDS

TECHNICAL DATA SHEET

Sunmide® LH-210

DESCRIPTION

Sunmide LH-210 series are suitable for both use as low temperature cure latent epoxy hardener and as latent accelerator for dicyandiamine (DICY) in one-component epoxy system. As a low temperature cure latent epoxy hardener, Sunmide LH-210 series are able to cure epoxy resin at very low temperature, even at 60 °C because of its high reactivity in nature. As a latent accelerator in the DICY curing system, without affecting the storage stability, the gel time can be much shorten at elevated temperatures with small dosage of Sunmide LH-210.

SPECIFICATION

SUNMIDE	LH-210 (Standard)	LH-2102 (Fine Powder)	LH-2100 (High Purity)
Amine Value	145 ±5	145 ±5	145 ±5
Softening Point (°C)	135 ±5	135 ±5	135 ±5
Average Particle Size μm (for reference only)	4.6	2.0	3.4
Chloride Content (ppm)	650	650	99

CHARACTERISTICS

1) Low temperature cure latent epoxy hardener :

SUNMIDE	LH-210	LH-2102	LH-2100
Formulation (by parts)			
Epikote #828	100	100	100
Hardener	15	15	15
Aerosil #300	1	1	1
DSC Test (10°C / min)			
Beginning Exothermic temperature (°C)	81.2	77.2	79.3
Peak Exothermic Temperature (°C)	123.6	123.7	123.0
Ending Exothermic Temperature (°C)	183.4	184.7	180.5
Total Exothermic Heat Energy (mj/mg)	-473.0	-487.8	-466.6
Storage Stability (Ps / 25 °C)			
25°C Initial	299	366	336
1 day	312	423 (x1.2)	350 (x1.1)
7 days	323 (x1.1)	704 (x1.9)	366 (x1.1)
10 days	351 (x1.2)	gel	402 (x1.2)
30 days	570 (x1.9)	-	650 (x1.9)
40°C Initial	332	378	336
1 day	552 (x1.6)	gel	529 (x1.6)

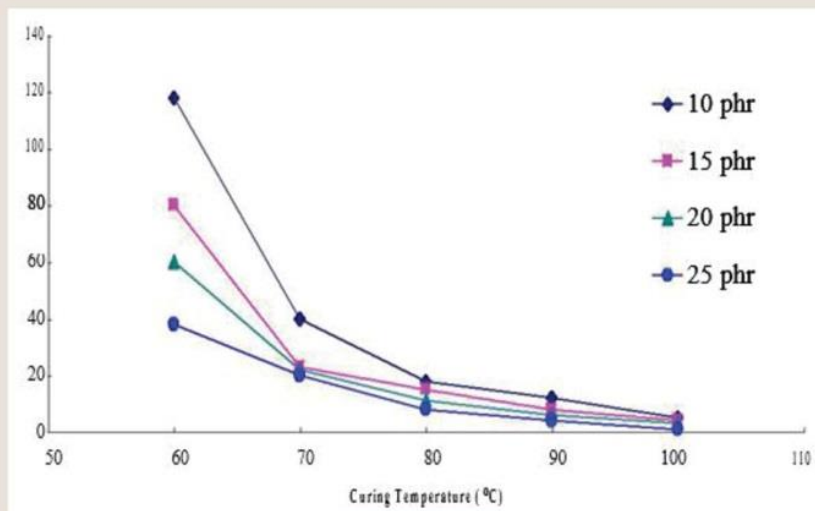
SUNMIDE	LH-210	LH-2102	LH-2100	
Gel Time (minutes)	80°C x 1 min	18.0	12.0	16.5
	120°C x 1 min	3.0	2.0	3.0
Shear Strength (N/mm ²) Fe - Fe	80°C x 1 hour	7.7	8.3	7.7
	120°C x 1 hour	7.2	7.1	7.2
Tensile Strength (N/mm ²)	80°C x 1 hour	35.6	36.6	35.6
	120°C x 1 hour	33.9	34.6	33.9
Elongation (%)	80°C x 1 hour	1.9	1.9	1.8
	120°C x 1 hour	2.0	2.0	2.1
Glass Transition Temperature (°C)	80°C x 1 hour	179	180	160
	120°C x 1 hour	178	182	172
Water Absorption Rate (%) 80°C x 1 hour	0.23	0.25	0.21	

Curing Properties of Sunmide LH-210 :

Formulation (by parts)	1	2	3
Epikote #828	100	100	100
Sunmide LH-210	10	20	25
Aerosil #300	1	1	1
Initial Viscosity (Ps/25°C)	239	354	425
Storage Stability (25°C, month)	> 1	1	0.5
Gel Time (80°C, minutes)	18	11	8

Effect of Curing Temperature on Gel Time (with various dosage) :

(Epikote #828/Sunmide LH-210/Aerosil=100/10~25/1)



2) Latent Accelerator for Dicyandiamine :

SUNMIDE LH-210	1	2	3	4
Formulation (by parts)				
Epikote #828	100	100	100	100
EKDICY 15	8	8	8	8
Sunmide LH-210	0	1	3	5
Aerosil #300	1	1	1	1
Initial Viscosity (Ps/25°C)	188	212	230	273
Pot Life (month)				
40°C	> 1	> 1	1	0.5
Gel Time (min)				
120°C	> 120	35	13	6.5
150°C	> 120	3.5	2	1.5
Shear Strength (N/mm ²)				
120°C x 1 hour	not cure	68	144	138
150°C x 1 hour	not cure	205	173	168
170°C x 1 hour	not cure	236	191	168
Glass Transition Temperature (°C)				
120°C x 1 hour	not cure	-	140	145
150°C x 1 hour	not cure	156	152	149
170°C x 1 hour	not cure	154	150	143
Water Absorption Rate (%) / 80°C x 1hr	not cure	0.77	0.86	0.84

SAFETY AND HANDLING PRECAUTIONS

Always ensure that all health and safety procedures are in accordance with local and national Government requirements. Normal handling precautions should be observed, and in the event of contamination the affected parts should be washed with soap and water.

Disclaimer

The information contained herein is offered without charge for use by technically qualified personnel at their discretion and risk. All statements, technical information and recommendations contained herein are based on tests and data which we believe to be reliable, but the accuracy or completeness thereof is not guaranteed and no warranty of any kind is made with respect thereto.



Dicyanex® 1400F Curing Agent

DESCRIPTION

Dicyanex®1400F curing agent is a micronized grade of dicyandiamide containing 3–4% of an inert flow control additive to inhibit clumping and improve handling. It is designed for use as a latent curing agent for epoxy resins.

PERFORMANCE ADVANTAGES

Finest particle size available in Dicyanex product series for maximum reactivity

- Easily dispersed in liquid resins
- Shelf stability of up to 6 months @ 25°C in properly formulated systems
- Activation temperature can be varied easily from 180°C–95°C with appropriate accelerator selection

APPLICATIONS

- One-component adhesives
- Recreational and industrial pre-preg Composites
- Powder coatings

STORAGE LIFE

At least 24 months from the date of manufacture in the original sealed container at ambient temperature. Store away from excessive heat and humidity in tightly closed containers.

HANDLING PRECAUTIONS

Refer to the Material Safety Data Sheet for CNX-20545-68 curing agent.

TYPICAL CURE SCHEDULE

1–2 hr @ 180°C

TYPICAL PROPERTIES

Appearance	White, Crystalline Particles
Melting point (°C)	209–212
Particle Size (Microns)	
D90 < 10um	
D50 < 5um	
DICY purity, %	99 *
Equivalent Wt/{H}	21
Recommended Use level (phr, EEW=190)	4–15

TYPICAL HANDLING PROPERTIES *

Gel Time (month) (150g mix @ 25°C)	12
------------------------------------	----

SUGGESTED ACCELERATORS

Amicure UR-D

TYPICAL PERFORMANCE

Tg (°C) **	120
When accelerated with Amicure UR-D	120–130 ***

* Purity without flow control additive

** Measured using DSC with 10°C/min ramp

*** The range depend on different usage

Disclaimer

The information contained herein is offered without charge for use by technically qualified personnel at their discretion and risk. All statements, technical information and recommendations contained herein are based on tests and data which we believe to be reliable, but the accuracy or completeness thereof is not guaranteed and no warranty of any kind is made with respect thereto.