トルを Fig.-3 の点線に示す。

ステリンおよびそのアセチル化物の性状について、モミタケおよびアカハツタケのそれと比較して Table-3 に示す。

つぎにステリン 10 mg をトリメチルシリルエーテルにして GLC を行なった⁵⁾。このチャートを Fig.-4 に示す。なお標品としてはエルゴステリンを用い、その保持時間との比較において同定した。この結果を解析すると、主ステリンはエルゴステリンで全体の 70.0% を占める。そのほか、エルゴステリンよりやや保持時間の長いステリンを 30.0% 含んでいる。このものについては今後同定したいと考えている。モミタケおよびアカハツタケの主ステリンもヒラタケと同様にエルゴステリンであるが、これらの含有率にはかなりの違いのあることが知られた。

2・3・2 ステリン以外の不ケン化物

粗不ケン化物の液体クロマトグラフィーの区分 1~3 は、その TLC の R_f 値より炭化水素を主とすると思

われるが、その IR スペクトルを Fig.-5 に示す。比較に用いたスジョールのそれと類似し、高級の炭化水素と考えられるが、今回はこれ以上の追求はしなかった。

液体クロマトグラフィーの区分 4~6 は、その TLC の R_f 値よりアルコールを主とすると思われる。その IR スペクトルは、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近に $\nu_{\text{O-H}}$ および $1,050\text{ cm}^{-1}$ にアルコールの $\nu_{\text{C-O}}$ に起因すると思われる吸収が見られるが、微量のため今回はこれ以上の追求はしなかった。

終わりに、御指導いただいた東京学芸大学の三橋達雄教授に深く感謝する。

昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会にて講演。

(昭和 45 年 2 月 26 日受理)

文 献

- 1) 有田, 立川短大論集, **15**, 1 (1966)
- 2) 有田, 立川短大論集, **16**, 23 (1966)
- 3) 白井, 吉富, 油化学, **11**, 551 (1962)
- 4) M. Glover, J. Glover, R.A. Morton, *Biochem. J.*, **51**, 1 (1952)
- 5) 田村, 油化学, **15**, 561 (1966)

過 酸 型 ポ リ マ ー (第 7 報)

過酸型樹脂の樹脂球の耐久性

高 木 徹

名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区)

Peracid Type Polymers. VII.

Mechanical Stability of Resin Beads of the Peracid Type Resin

Toru TAKAGI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Nagoya University (Chikusa-ku, Nagoya)

Carboxylic acid type ion exchange resins, Amberlite IRC-84 show little damage of the beads in the conversion to the peracid type resins with hydrogen peroxide-sulfonic acid reagent. Soaking of the beads in the alkali solution gives splittings on the surface of the beads even at room temperature, which causes severe damage of the beads afterwards. The particle size of the beads did not show significant influence on the rate in the epoxidation of α -olefin.

1 緒 言

過酸型樹脂は実用性のある高分子試薬であるが、実験室的に製取する一番簡便な方法は市販カルボン酸型樹脂の過酸化である。これまでは過酸型樹脂の原料に用いる

市販イオン交換樹脂としては、おもに Amberlite XE-89 を使用してきた^{1), 2), 3)}。ところがこの樹脂は市販されなくなり、また過酸化に際して破碎しやすい欠点があるので、原料として適する市販樹脂を求める実験を行なった。その結果、Amberlite IRC-84 (以下 IRC-84 と略

記する) が XE-89 や著者が実験室的に製取した樹脂⁴⁾と同程度に容易に過酸化でき、しかも破碎に対する耐久性の点で XE-89 よりすぐれていることが認められた。この樹脂については、過酸型樹脂によるエポキシ化速度は粒度による影響が比較的少ないことがわかった。

2 実験結果と考察

2.1 市販カルボン酸型陽イオン交換樹脂の過酸化

市販樹脂 XE-89, IRC-84, IRC-50, IRC-75, ダイアイオン W_K1 の 5 種について試験した。原料樹脂 1 g に *p*-トルエンスルホン酸 6 g と 60% 過酸化水素 2.5 ml を加えて 40°C に 16 hr 保ったのち、ろ過し、メタノールで洗って樹脂の過酸化を行なった。得られた樹脂 0.3 g にヨウ化カリウムを飽和した 0.1 N-硫酸 50 ml を加え、40°C に 30 min 保って生成したヨウ素を 0.1 N-チオ硫酸ナトリウムで滴定して樹脂の酸化容量を求めた。樹脂の溶媒含量は前報とまったく同じ方法で求めた。結果は XE-89, IRC-84 のみが過酸化されることを示し、それぞれ乾燥樹脂についての酸化容量 (meq/g) 7.8, 6.8 の樹脂が得られた。IRC-84 の過酸化時間と得られた樹脂の酸化容量の関係を Table-1 に示した。IRC-84 は XE-89 に比較して過酸化速度は多少劣ったが、樹脂損失は少ないことが認められた。

IRC-84 は水分 44.39% (カタログ記載値 43~50%), 中和当量 10.2 meq/乾燥樹脂 g であった。

Table-1 Conversion of Amberlite IRC-84 to peracid type resin with sulfonic acid-hydrogen peroxide reagent^{a)} at 40°C.

Sulfonic acid used	Oxidation capacity (meq/g dry resin)					
	Reaction period 2	4	6	8	16 ^{b)}	20
<i>p</i> -toluenesulfonic	3.71	4.85	5.59	6.48	6.92	6.97
methanesulfonic	7.84	—	8.64	8.23	7.49	7.02

a) Methanesulfonic acid-60% hydrogen peroxide (5:2 vol/vol) reagent 1 ml or *p*-toluenesulfonic acid-60% hydrogen peroxide (5:4 wt/vol) reagent 2 ml were added to the resins 150 mg respectively.

b) Weight loss percentage in dry resin basis, obtained after reduction; 3.6% (for *p*-toluenesulfonic reagent), 8.5% (for methanesulfonic reagent).

c) Oxidation capacity and weight loss in the conversion of XE-89 under the same condition; 7, 94, 8.51 meq/g, 4.7, 14.7%.

2.2 過酸化による樹脂球の変化

IRC-84 は過酸化処理において単に樹脂の重量損失が少なくだけでなく、樹脂球の破損が少ないことが認められた。Fig.-1 の原料樹脂は Fig.-2 に示されるようにスルホン酸中では収縮して樹脂球表面にかなりの“しわ”を生ずるが、水を加えると Fig.-3 のようにもともどる。スルホン酸のみでなく、過酸化水素-スルホン酸試

Fig.-1 Amberlite IRC-84 beads. (×80)

Fig.-2 IRC-84 beads in methanesulfonic acid.

Fig.-3 Swelling of the resin beads in methanesulfonic acid with addition of water.

Fig.-4 Peracid type resin in *tert*-butanol.
oxidation capacity: 6.5 meq/g dry resin.

薬を加えて過酸化後も過酸型樹脂は Fig.-4 に示されるように完全な球型を保った。Helfferich らはカルボキシル基とスルホン基をもつ橋カケ樹脂の過酸化において樹脂球組織がくずれることを報告している⁵⁾。これはスルホン基が共存すると樹脂がきわめて膨潤しやすく、過酸化水素水溶液のみで過酸化する同氏の方法では、膨潤状態の樹脂球が酸化されて樹脂球がくずれると考えられる。スルホン酸型樹脂を触媒に用いて酢酸-過酸化水素でオレフィンのエポキシ化する場合にも、樹脂が損失しやすいが⁶⁾、この場合もおそらく樹脂はかなり膨潤した

Fig.-5 Peracid type resin after removal of the solvent.

Fig.-6 IRC-84 beads in 1 N-NaOH (25°C, 20 hr)

Fig.-7 Peracid type resin beads prepared from IRC-84 damaged with 1 N-NaOH solution.

状態下で使用されるので物理的にも化学的にも開裂しやすいであろう。この研究の第 4 報⁷⁾で、過酸型樹脂を減圧下に保って含有する溶剤を除くと、保存性が著しく改良されることを報告したが、過酸化した IRC-84 を 1 mmHg に 6 hr 保って含有メタノールを除いた樹脂の状態は Fig.-5 に示すように球型を保ち、溶媒の添加によってもとの状態に膨潤する。

2.3 樹脂の酸および塩基による変化

樹脂は前述のように酸に対してはかなりの耐久性を示したが、塩基に対しては耐久性が低く、1 N-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄すると Fig.-6 に示すように樹脂球の表面に多くの裂目を生じた。この裂目は、酸洗い、過酸化処理などの操作により拡大されて Fig.-7 のようになり、樹脂球は破砕される。過酸型樹脂、原料樹脂ともに水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する操作を除いて処理して長期間使用できた。

2.4 過酸型樹脂によるエポキシ化速度に対する樹脂粒度の影響

Table-2 Influence of particle size on the reaction rate in epoxidation of α -olefine with peracid type resin.

carbon number of α -olefine	6	7	8	9	10	12	14
Apparent rate const.							
{ coarse resin ^{a)}	1.87	2.06	2.15	2.19	1.32	0.90	0.62
{ fine resin ^{b)}	2.28	2.56	2.75	2.56	1.84	1.22	0.85
(l/mol·min) $\times 10^3$							
ratio (fine/coarse)	1.22	1.23	1.28	1.17	1.39	1.36	1.37

Average diameter; a) 0.62 ± 0.12 mm,

b) 0.069 ± 0.038 mm

Solvent; *tert*-butanol, reaction temp.; 25°C

Oxidation capacity of resin(meq/g dry resin); 5.97~8.63

使用中の樹脂の細粉化は、樹脂のロ別を困難にし、また樹脂損失を著しくするが、他方では樹脂粒が小さいほど樹脂による酸化反応が速くすすむことも考えられたのでこの実験を行なった。IRC-84 および粉碎した IRC-84 をそれぞれ過酸化して α -オレフィンの酸化に用いて Table-2 の結果を得た。細粉とした樹脂は表面に突起、裂目が多く、基質は平均直径で示されるより樹脂内へ拡散しやすいと考えられる。しかし、両樹脂の示したエポキシ化速度定数の差は僅少で、しかも速度定数の比は基質の炭素数によりほとんど影響を受けないことが認められた。カルボン酸型樹脂の Amberlite IRC-50 は微細球体の集塊で細孔の半径は 200~2000 Å であると述べられている⁸⁾。基質の細孔中の移動は速やかに行なわれ、細孔からゲル相に移ってから拡散が反応を律速すると考えると、Table-2 の球状および細粉樹脂によるエポキシ化速度定数の差が僅少であることが説明できる。したがって樹脂の細粉化を極力避けた方がよいことがわかった。

実験に協力された青山正博氏に謝意を表します。

本報の一部は昭和 44 年度油化学研究発表会(昭和 44 年 11 月・大阪)において発表。

(昭和 45 年 3 月 12 日受理)

文 献

- 1) 高木, 工化, **69**, 1080 (1966)
- 2) 高木, 小林, 工化, **70**, 1446 (1967)
- 3) T. Takagi, *Polymer Letters*, **5**, 1031 (1967)
- 4) 高木, 生川, 青山, 工化, **72**, 1023 (1969)
- 5) F. Helfferich, D.B. Luten, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2889 (1964)
- 6) A.F. Chadwick, *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, **35**, 355 (1958); W. Wood, *ibid.*, **35**, 331 (1958)
- 7) 高木, 工化, **71**, 947 (1968)
- 8) K.A. Kun, 久山, 化学と工業, **21**, 1465 (1968)