溶媒除去による過酸型樹脂の安定化^{*1,2}

(昭和42年10月14日受理)

高 木 徹^{*3}

1 緒 言

過酸型樹脂は酸化剤として低級過酸に比較して、酸化後の過剰の過酸の回収が可能な点、酸化剤と酸化生成物の分離が容易な点ですぐれているが、さらに取扱上安定で保存しやすいことが望まれる。Helfferich らのスルホン基とカルボキシル基をもつ二官能性樹脂の過酸型は、室温では過酸基の50%が2日間で分解し、メタノール中で -10°C に保存すると一週間は活性酸素の消失なく貯蔵できることが報告された¹⁾。また、著者はこの研究の第1報²⁾で、Amberlite XE-89 (以下 XE-89 と略記) を過酸化、メタノール洗浄し、10 分間暗所で風乾した状態の過酸型樹脂は酸化容量の半減期が 25°C で約110 時間、 35°C で約20 時間で著しく不安定で、 -20°C に保って過酸基の分解なく保存できることを報告した。

この報告では、このような過酸型樹脂の不安定さが溶媒によりもたらされると考えて、脱溶媒による安定化について研究した結果を述べる。

2 実験および結果

2.1 樹脂の過酸化

XE-89 より比較的多量の過酸型樹脂を図1に示す方法で得た。

図1 ｵｰﾄﾙｴﾝｽﾙｵﾝ酸、過酸化水素による XE-89 の過酸化

* 過酸 % は樹脂中の全カルボキシル基に対する過酸化されたカルボキシル基の %

過酸化は XE-89、ｵｰﾄﾙｴﾝｽﾙｵﾝ酸 (市販特級品、水分測定値 9.6%、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ としての水分計算値 9.7%)、過酸化水素混合物を 500 ml フラスコにとり、還流冷却器をつけて、毎分 150 ml の空気を吹込んでかきまぜ、 40°C に4 時間保って行なっ

*1 この報文を「過酸型ポリマー (第4報)」とする。

*2 前報、高木、小林、油化学、16、462 (1967)。

*3 Toru TAKAGI 名古屋大学工学部応用化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) F. Helfferich, D. B. Luten, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2899 (1964)。

2) 高木、工化、69、1080 (1966)。

た。過酸化後、樹脂は -15°C のメタノール合計 1 l を用いて吸引ロ別、洗浄して、付着するスルホン酸、過酸化水素を除き、10 分間暗所で風乾し、 -20°C で密閉容器中に保存した。過酸型樹脂収量は、過酸化による重量増加を考慮して算出した理論収量の97%以上であった。ただし、過酸型樹脂が、過酸化水素を加える操作を除く以外は、まったく同様にして、スルホン酸添加、メタノール洗浄して得られた XE-89 と同じ割合で溶剤を含有すると仮定して計算を行なった (過酸型樹脂の酸化容量および過酸 % は前報と同様にして求めた)。

2.2 溶媒除去による樹脂安定性の改良

メタノール洗い後 10 分間風乾した過酸型樹脂 (過酸 39.0%) および XE-89 を 5 mmHg の減圧下で室温で溶剤を除いた場合の重量変化は表1のようで、減量の傾向はほとんど一致した。6 時間減圧下においた樹脂を $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫中に保存した場合の樹脂の過酸 % の変化は表2に示される。貯蔵中に酸化容量がわずかではあるが増加したが、その原因は不明である。ともかく、表2は実質的にはほとんど酸化容量が変化しないことを示す。溶媒除去過酸型樹脂の過酸基分解速度に対する温度および樹脂中の過酸 % の影響をそれぞれ図2および図3に示した。溶媒含有過酸型樹脂では、この研究の前報および第1報で、過酸基分解速度

表1 減圧下溶剤除去による樹脂重量変化^{a)}

時間 (hr)	0	0.5	1.5	4.0	6.0
原料樹脂 (%)	100	76.9	68.0	64.0	63.5
過酸型樹脂 (%)	190	76.3	66.5	62.7	62.3

a) 室温 26°C で実験。

表2 溶剤除去樹脂の酸化容量の $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ における変化^{b)}

保存期間 (day)	0	8	21	54	83	115
過酸 (%)	37.9 ^{a)}	38.0	37.6	42.1	41.9	40.3

a) 溶剤除去中に過酸 % が 39.0% から 37.9% に低下した。

b) 溶剤除去しない過酸型樹脂は過酸 38.5% のものを 0°C に8 日間保ったところ過酸 % 27.1% となった。

図2 溶剤除去過酸型樹脂の過酸基分解速度に対する温度の影響

図 3 過酸 % の異なる過酸型樹脂の過酸基分解速度
温度: 35°C 試料: 溶剤除去過酸型樹脂

が過酸基量についてのみかけの一次式にしたがうことを報告したが、図 2~3 に示されるように、溶媒除去過酸型樹脂では最初と同様な傾向を示すが、ある時間経過すると分解速度が一次式で予期されるより著しく遅くなった。図 2 は最初の過酸基分解速度が一次式にしたがう期間が、温度が高くなるほど短くなることを示す。図 3 は過酸 % が 10~40% の範囲では、溶媒除去による過

酸型樹脂の安定化が、過酸 % の大小に比較的影響をうけず、一様に行なわれることを示す。

2.3 溶媒除去過酸型樹脂によるエポキシ化

過酸型樹脂とシクロヘキセンのジオキサン溶液を試験管（内径 1.8 cm）にとり、振幅 7.5 cm で毎分 100 回、水平運動させてふりまぜ、エポキシ化を行ない表 3 の結果を得た。結果は初期を除いて、エポキシ化率がほぼ等しいことを示し、溶媒除去樹脂では膨潤に多少の時間を要することが、初期におけるエポキシ化速度の遅い原因と考えられる。

表 3 シクロヘキセンエポキシ化速度の比較

反応時間 (min)	30	90	180	300
溶媒除去樹脂 (%)	54	86	91	91
溶媒含有樹脂 (%)	72	88	92	94

反応温度: 40°C, 使用樹脂: 表 2 の実験に用いた原料樹脂, 樹脂量: 乾燥樹脂として 1.0 g, シクロヘキセン濃度: 0.48 mol/l, 量: 5 ml, エポキシ化率(%): (B_{Hr} 滴定値/試料中二重結合全部がエポキシ化されたときの HBr 所要量) × 100 樹脂含有溶媒: メタノール。

なお、本報に述べられている溶媒除去による過酸型樹脂の安定化法は、過酸 % が 50% をこえる樹脂に適用すると、爆発の危険性があるので注意を要する。

(昭和 42 年 10 月, 第 6 回油化学討論会講演)

実験上協力頂いた青山正博氏に感謝いたします。