過酸型ポリアクリル酸樹脂の製造とそのエポキシ化への利用^{*1,*2}

(昭和43年9月27日受理)

高木 徹・生川 訓・青山 正博^{*3}

2~13 mol % のジビニルベンゼンを含むアクリル酸エチルからつくった粒状樹脂をケン化し、スルホン酸-過酸化水素試薬で過酸化樹脂に酸化した。架橋度の増加とともに、過酸生成速度と樹脂の酸化容量最大値はそれぞれ減少した。過酢酸、過ラウリン酸、過安息香酸、過酸型樹脂によるシクロヘキサンのジオキサン中におけるエポキシ化速度が測定された。結果は過酸型樹脂がもっともはやく反応することを示した。溶液相と樹脂相の間のシクロヘキサンの分配係数は反応速度には重要な影響を与えていないようである。過酸型樹脂によるエポキシ化速度を説明する機構について考察されている。

1 緒 言

前報までに市販カルボン酸型イオン交換樹脂 Amberlite XE-89^{1,2)} (以下 XE-89 と略記) およびポリ (*p*-ビニル安息香酸)³⁾ がメタンスルホン酸または *p*-トルエンスルホン酸と過酸化水素で処理すると容易に過酸化され、得られた過酸型樹脂でシクロヘキサンなどのオレフィン化合物をジオキサン中で酸化すると高収率でエポキシドが得られることを報告した。この過酸型樹脂は、従来報告された唯一の過酸型樹脂である Helfferich らのスルホン基をも含む樹脂⁴⁾ の場合に比べて、不飽和結合をエポキシ化できる点、高酸化容量である点、脱溶媒により容易に保存性が改良できる点などですぐれている。

本報ではいろいろの架橋度のポリアクリル酸カチオン交換樹脂を合成し、樹脂の過酸化速度、得られた過酸型樹脂による二重結合のエポキシ化速度と低分子過酸によるエポキシ化速度の比較を行なった。実験では過酸型樹脂の収量、溶媒含量の測定に新しい方法を採用し、また基質の樹脂、液相間の分配係数も測定した。

2 実 験

2.1 ポリアクリル酸イオン交換樹脂の合成

2.1.1 モノマー 常法により精製した⁵⁾。アクリル酸エチル：使用直前に、1級試薬市販品を1/3容の飽和酸性亜硫酸ナトリウム水溶液、5%水酸化ナトリウム、20%塩化ナトリウム水溶液で順番に洗い、無水硫酸ナトリウムで脱水し、窒素中で減圧蒸留した。

ジビニルベンゼン：市販品^{*4} を1/4容の5%水酸化ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素中で20 mmHg

で蒸留し、75~80°C の留分を重合に用い。

2.1.2 重合 約50gのモノマー混合物と800mlの蒸留水を1lの三口フラスコにとり、ゼラチンとタルクをそれぞれ0.8g、過酸化ベンゾイル0.6gを加え、かきまぜながら87~93°Cに4時間加熱した。得られたビーズ状ポリマーをよく水洗し、少量の綿状ポリマーを除き、水中に一夜放置したのち、吸引口越し、口紙で押えて水分を除き、ビーズ状アクリル酸エチルポリマーを得た。

2.1.3 ポリマーのケン化 上述のビーズ状ポリマー約5gに10%水酸化カリウム-エタノール溶液40mlを加えて8時間加熱還流した。生成ポリマーをガラスろ過器でろ別し、1N塩酸、1N水酸化ナトリウムで交互に3回処理して、最後に1N塩酸に浸して一夜放置したのち、洗液が中性になるまで水洗し、ポリアクリル酸カチオン交換樹脂を得た。その性質を表1に示した。表中の樹脂の水分、イオン交換容量は前報¹⁾と同じ方法で測定した。

表1 ポリアクリル酸カチオン交換樹脂の性質

樹脂番号	モノマー中ジビニルベンゼン (mol %)	水分 (wt %)	イオン交換容量 ^{a)} (meq/g)
1	3.87	51.6	14.43
2	6.01	40.7	12.44
3	7.80	36.1	11.42
4	10.53	25.2	9.35
5	13.30	20.8	7.50
XE-89	—	44.5	11.80 ^{b)}

a) 乾燥樹脂当り。

b) カタログ記載値12.2。

2.2 酸化容量の経時変化の測定

カチオン交換樹脂約75mg (乾燥樹脂として) を50ml三角フラスコに秤取し、メタンスルホン酸、60%過酸化水素混合物 (5:2 V/V) 1ml または *p*-トルエンスルホン酸、60%過酸化水素混合物 (5:4 W/V) 2ml を加え、40°Cの恒温槽中で反応させた。反応後、生成過酸型樹脂をろ別し、-20°Cのメタノールで洗浄して付着するスルホン酸と過酸化水素を除き、0.1N硫酸50~70mlを用いてろ過器上の樹脂を100mlビーカーに定量的に移し、ただちにヨウ化カリウムを飽和するまで加え、45°Cに30分間保った後、生成したヨウ素を0.1Nチオ硫酸ナトリウムで滴定した。酸化容量はつぎの式により算出した。

酸化容量 (乾燥樹脂について) = $a/(b+16a/20000)$ meq/g

a : 0.1Nチオ硫酸ナトリウム滴定値 ml

b : カチオン交換樹脂試料重量 (乾燥樹脂として) g

過酸における樹脂損失率は、樹脂約0.3gを同様にして過酸化し、得られた過酸型樹脂に酸性亜硫酸ナトリウム0.5gと0.1N

*1 この報文を「過酸型ポリマー (第5報)」とする。

*2 前報、高木、工化、71、947 (1968)。

*3 Toru TAKAGI, Satoshi NARUKAWA, Masahiro AOYAMA 名古屋大学工学部応用化学教室：名古屋市中千種区不老町。

1) 高木、工化、69、1080 (1966)。

2) 高木、小林、工化、70、1446 (1967)。

3) 高木、小林、油化学、16、462 (1967)。

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

5) 高分子学会編、「高分子学実験講座単量体合成法」、共立出版 (1957) p. 125, p. 194。

*4 カタログによると45%のエチルビニルベンゼン、ジエチルベンゼンを含有する。ポリジエチレングリコールコハク酸エステル15%含有固定相 (担体 Celite 545) 充填、長さ2m、内径3mmカラムを用いてガスクロマトグラフィーで分析し、ジエチルベンゼン3.1%、エチルビニルベンゼン42.2%、ジビニルベンゼン54.7%の組成が得られた。

酸 20 ml を加えて 30 分間保って還元してもとに戻し、つぎの式により算出した。樹脂重量は乾燥状態における値である。

樹脂損失率(%)

$$= (1 - \text{還元して得た樹脂重量} / \text{原料樹脂重量}) \times 100$$

2.3 エポキシ化に用いる過酸型樹脂の調製

2.3.1 過酸化 カチオン交換樹脂約 2 g を 50 ml 三角フラスコに秤取し、*p*-トルエンスルホン酸 12 g と 60% 過酸化水素 5 ml を加え、40°C の恒温槽に 16 時間保った。−20°C のメタノールで洗浄し、つづいてろ過器上でジオキサンで洗浄して樹脂中のメタノールをジオキサンでおきかえた。得られた過酸型樹脂はただちにエポキシ化に用いた。

2.3.2 酸化容量の測定 ジオキサン含有過酸型樹脂 0.2~0.3 g を 100 ml ビーカー 2 個にそれぞれ秤取し、一方のビーカーにヨウ化カリウムを飽和した 0.1 N 硫酸 50 ml を加え、45°C に 30 分間保ち、生成したヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定した。他のビーカーには酸性亜硫酸ナトリウム 0.5 g と 0.1 N 硫酸 20 ml を加えて過酸型樹脂を還元し、2.2 の場合と同様に処理して、乾燥した樹脂を秤量した。還元操作による樹脂の損失はないとして、つぎの式によりジオキサン含有過酸型樹脂中のジオキサン含量を算出した。

$$S(\%) = (1 - b/a - 16 c/20000 d) \times 100$$

S : 樹脂中ジオキサン含量 (%)

a : 還元のために秤取したジオキサン含有過酸型樹脂 (g)

b : 還元して得た樹脂の乾燥重量 (g)

c : 0.1 N チオ硫酸ナトリウム滴定値 (ml)

d : チオ硫酸ナトリウムで滴定するために秤取した過酸型樹脂 (g)

S の算出値を用いて、つぎの式で乾燥過酸型樹脂の酸化容量を求めた。

$$\text{酸化容量(乾燥樹脂について)} = c/[10d(100-S)/100] (\text{meq/g})$$

2.4 低分子過酸の調製

過酢酸はスルホン酸型イオン交換樹脂 Dowex 50 W-X 16 を触媒として酢酸と過酸化水素から合成し⁶⁾、生成した過酢酸の濃度は過酸化水素を過マンガン酸カリウムで滴定しつぎにヨウ化カリウムを加えて、生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定して求めた⁷⁾。過ラウリン酸はラウリン酸を過酸化水素-メタンスルホン酸で過酸化して製取し、再結晶して精製した⁸⁾。過安息香酸は過酸化ベンゾイルより常法⁹⁾により製取し、昇華して精製した。精製過安息香酸は mp 41~42°C で文献値と一致し、ヨウ素滴定によると純度 96.5% であった。

2.5 シクロヘキセンのエポキシ化

シクロヘキセンは市販特級品を使用した。過酸を秤取またはピペットで入れた試験管と 5% V/V シクロヘキセン-ジオキサン溶液を入れた試験管を恒温槽につけて所定温度とし、シクロヘキセ

ン溶液をピペットで過酸に加えて反応させた。生成物はガスクロマトグラフィーにより、日立 F 6 型装置にスクアラン 15% 含有固定相(担体セライト 545 60~80 メッシュ)を充填した長さ 1m、内径 3 mm のカラムをつけて、カラム温度 100°C で分析した。ピーク面積 % をモル % に換算する係数はシクロヘキセンオキシド(臭化水素滴定¹⁰⁾純度 98.0%)、シクロヘキセン(ガスクロマトグラフィー純度 99.2%)を用いて、両者の混合比既知の試料を作製して、そのガスクロマトグラムのピーク面積 % より算出した。

シクロヘキセンのベンゼン溶液中における酸化も同様に行なった。

2.6 樹脂相、液相間の分配係数の測定

シクロヘキセンのジオキサン溶液を過酸型樹脂に加えた場合のシクロヘキセンの樹脂相、液相間の分配係数を求めた。実際にはシクロヘキセンは過酸型樹脂に加えるとただちに酸化されるので、シクロヘキサンとベンゼンの分配係数を測定して、シクロヘキセンの分配係数を推定した。前述のようにして得たジオキサン含有過酸型樹脂をビーカー 2 個および試験管 2 本にそれぞれ 0.1~0.2 g 精秤し、ビーカーにとった試料を用いて 2.3 におけると全く同様にして、樹脂の溶媒含量、乾燥樹脂当りの酸化容量を求めた。試験管には、それぞれ 5% のシクロヘキサンまたは 5% のベンゼンを含有するジオキサンをピペットで一定量加えて、4 時間後に溶液相より、試料をとりガスクロマトグラフィーで分析した。ほかに試験管 2 本に過酸型樹脂を加えず、ジオキサン溶液のみをとって対照実験を行なった。なお分配平衡を溶液相組成変化の測定により求めたところ、4 時間で十分に到達されることが認められた。分配係数 λ は $\lambda = c_s/c_L$ の式より求めた。 c_s の値は $c_T W_T = c_L W_L + c_s W_s$ の式より算出した。 W_T は樹脂、液相全体に含まれる溶液量、 W_s は樹脂中のジオキサン含量、 W_L は樹脂外の溶液量である。 W_T , W_L は溶質の添加により樹脂中の溶液量の変化がないとして計算して求めた。 c_T , c_L , c_s はそれぞれ対照試料、樹脂外溶液試料、樹脂内溶液のガスクロマトグラフィーにおけるピーク面積比(溶質/ジオキサン)である。

3 結果と考察

3.1 樹脂の過酸化

表 1 の樹脂を過酸化した場合の反応時間と得られた過酸型樹脂の酸化容量の関係および過酸化による樹脂損失を表 2 および表 3 に示した。一般的に反応時間の増加とともに樹脂の酸化容量が増加するが、架橋度の低い樹脂では酸化容量はある時間で最大値に達し、以後は僅かではあるが酸化容量の減少が起こる。この減少

表 2 メタンスルホン酸-過酸化水素による樹脂の過酸化

樹脂番号	反応時間 (hr)		酸化容量 (meq/g) ^{a)}				樹脂損失率 (wt %)	
	2.5	5	8	16 ^{b)}	24		5	16
1	8.40	9.81	9.24	9.14	8.78		7.4	17.5
2	4.41	5.65	5.82	6.46	6.55		4.8	13.3
3	3.42	3.67	5.58	—	5.67		—	6.6
4	1.68	—	3.73	4.98	5.20		—	5.2
5	0.64	—	2.52	3.86	4.06		—	2.5
XE-89	5.82	7.05	9.02	8.51	7.29		3.2	14.7

a) 乾燥樹脂についての値。

b) 樹脂損失率についての補正をすると、上より 11.08, 7.45, —, 5.25, 3.96, 9.98 となる。

6) B. Phillips, P. S. Stracher, *Org. Chem.*, 23, 1823 (1959).

7) B. Phillips, F. C. Frostick, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4079 (1958).

8) L. S. Silbert, E. Siegel, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 1336 (1962).

9) G. Braun, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, 431 (1941); J. D'Ans, J. Mattner, W. Busse, *Angew. Chem.*, 65, 57 (1953).

表 3 *p*-トルエンスルホン酸-過酸化水素による樹脂の過酸化

反応時間 (hr)	酸化容量 (meq/g) ^{a)}				樹脂損失率 (wt %)
樹脂番号	3	7	16	24	
1	6.27	7.46	8.21	8.01	5.8
2	4.99	6.53	7.44	7.32	5.1
3	4.12	5.63	6.85	6.97	3.5
4	2.36	3.71	5.37	5.43	2.7
5	0.48	1.05	2.66	3.18	0.3
XE-89	6.20	7.26	7.94	7.72	2.7

a) 乾燥樹脂についての値。

の主な原因は樹脂損失によるみかけの酸化容量の減少であろう。樹脂損失の測定されている場合には、樹脂損失に関する補正をすると、酸化容量の低下が起こっていない結果が得られる。このほかに、過酸化反応中に過酸化水素または過酸基が分解して、反応系全体について活性酸素の低下が起こることも、長時間反応における酸化容量低下の原因となるであろう。

低分子カルボン酸をメタンスルホン酸-過酸化水素で過酸化するとき、多くの場合に 2~3 時間でカルボキシル基の 95% 以上が過酸化されるが³⁾、樹脂中のカルボキシル基の過酸化速度は小で、とくに架橋度の高い樹脂では 16 時間後でもなお過酸化反応が進行していることが認められた。これは、樹脂では架橋度の高い樹脂ほど酸化試薬の樹脂内部への浸透、拡散がおそく、またポリスチレンで認められているように¹¹⁾、樹脂内のカルボキシル基を酸化剤が攻撃する場合に、樹脂骨格による立体障害が存在するためであろう。

過酸化による樹脂損失は樹脂の膨潤が著しく大きく、樹脂の一部が開裂して生じた微粒子がろ過板を通過することと、ジビニルベンゼンによる架橋部の三級炭素のラジカル酸化による架橋部の化学的開裂が原因であろう。これらは、過酸型樹脂を顕微鏡で観察すると、樹脂表面に多くの裂目が存在し、樹脂の小片がかなり認められること、ジビニルベンゼンの代りにジイソプロペニルベンゼンを用いて架橋したアクリル酸樹脂¹²⁾は過酸化における樹脂損失が著しく少ないことから推定される。架橋度の高い樹脂ほど、過酸化における樹脂損失が少ないのは、樹脂組織がよくなり物理的損失がへり、樹脂中の架橋部のラジカル酸化に対する立体障害が増大して架橋部が開裂しにくくなり、部分的に開裂してもポリマー鎖が他の架橋部により樹脂中に保持されるためであろう。

3.2 低分子過酸によるエポキシ化速度

低分子過酸によるシクロヘキセンのジオキサン中におけるエポキシ化の反応速度については文献が見当らなかったため、過酸型樹脂によるエポキシ化速度と比較するために、この実験を行なった。この場合にも、他の溶媒中での反応で認められているように、エポキシ化速度はオレフィンおよび過酸の濃度について、それぞれ一次の二次速度式にしたがうことが認められた。一例として過安息香酸によるジオキサン中におけるエポキシ化の二次速度式プロットを図 1 に示した。表 4 にエポキシ化反応の反応条件、二次速度定数、活性化パラメーターを示した。

対照のために行なったベンゼン溶液中における過安息香酸によるシクロヘキセンのエポキシ化では、文献値と一致する速度定数が得られた。

11) E. M. Fettes, "Chemical Reactions of Polymers", Interscience Pub. Inc., New York (1964) p. 1059.

12) 高木, 青山, 小林, 福住, 日本化学会第 21 年会 (1968)。

図 1 過安息香酸によるシクロヘキセンのエポキシ化二次速度式プロット (ジオキサン中)

○: 10°C, ●: 15°C, ◐: 20°C

 a, b : 過安息香酸およびシクロヘキセン初濃度 (mol) x : シクロヘキセンオキシド濃度 (mol)

表 4 低分子過酸によるシクロヘキセンのエポキシ化条件、二次速度定数および活性化パラメーター

溶媒 過酸	ジ オ キ サ ン			ベンゼン 過安息香酸 ^{a), b)}
	過酢酸	過ラウリン酸	過安息香酸	
初濃度 (mol/l) { シクロヘキセン	0.765	0.801	0.563	0.1279
	0.209	0.314	0.247	0.0533
原料 過酸 純度 (%)	39.0	82.6	96.5	96.5
速度定数 (l/mol·min) {				
10°C	4.68	3.58	17.6	383
15°C	7.29	6.53	28.0	545
20°C	13.4	9.98	45.0	765
E_a (kcal/mol)	16.8	17.3	14.8	13.0
$-ΔS^*$ (e. u.)	20.3	18.3	24.2	24.5

a) 30°C の速度定数 ($\times 10^3$), 1501.b) 文献値 (B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 1525(1955)), 速度定数 ($\times 10^3$) 20°C 762, 25°C 1080, 30°C 1584, 35°C 2160, E_a (kcal/mol) 12.7, $-ΔS^*$ (e. u.) 24.0.

3.3 過酸型樹脂によるエポキシ化速度

反応は不均一系で行なわれるが、樹脂中の過酸基が反応系全体に分布するとして低分子過酸を用いて、エポキシ化した場合と同様な取り扱いをすると、この実験の条件ではシクロヘキセン濃度が初濃度のほぼ 30% になるまでは、エポキシ化速度はみかけ上シクロヘキセン、過酸についてそれぞれ一次の二次速度式にしたがうことが認められた。二次速度式プロットの一例を図 2 に示し

図 2 過酸型樹脂によるシクロヘキセンのエポキシ化二次速度式プロット

○: 10°C, ●: 15°C, ◐: 20°C

表 5 過酸型樹脂によるシクロヘキセンのエポキシ化条件、
みかけの二次速度定数および活性化パラメーター

樹脂番号	1	2	3	4	5
過酸型樹脂					
ジオキサン含量 (wt%)	73.0	63.9	60.0	60.6	56.5
酸化容量 (meq/g) ^{a)}	6.94	6.47	6.49	5.58	4.69
速度定数 ^{b)} (l/mol·min) × 10 ³					
10℃	61.0	42.1	57.3	70.5	66.0
15℃	92.8	65.1	79.0	114.4	114.0
20℃	147.0	97.0	123.5	173.0	172.1
E _a (kcal/mol)	14.8	13.7	13.7	14.2	14.6
-ΔS [‡] (e. u.)	21.9	26.2	26.0	23.5	22.1

a) 乾燥樹脂についての値。

b) 均一系反応とみなして計算されたみかけの二次速度定数。

c) 均一系反応とみなして計算されたみかけの初濃度、過酸 0.979~1.109meq/ml, シクロヘキセン 0.247~0.293meq/ml, 当量比 3.73~4.05。

た。拡散などの因子が影響するためと思われるが、二次式よりのばらつきは、図 1 に比べて多少大きいことが認められた。シクロヘキセン濃度が初濃度の 30% 以下になると、反応速度は二次速度式で予期されるより低くなった。これはシクロヘキセンの溶液、樹脂中における拡散が顕著に反応速度に影響を示すようになることが原因であろう。反応のみかけの二次速度定数を算出し、活性化パラメーターを求めると表 5 のようになった。

3.4 樹脂相、液相間の分配係数

高分子の化学反応においては基質の樹脂相、液相間の分配係数が大きな役割を演じることが報告されている。たとえばポリスチレンスルホン酸型イオン交換樹脂を用いて低分子エステルを接触的に加水分解する際に、エステル分子が溶液中よりも樹脂相中に高濃度に分配するため、水素イオン濃度の高いところでエステル濃度が高くなり、加水分解が著しく促進され、このような場合には高分子スルホン酸は低分子の塩酸や硫酸などより、大きなみかけの加水分解速度定数を示すことが知られている¹³⁾。

シクロヘキセンの過酸型樹脂によるエポキシ化の際にも分配による同様な反応促進効果が現われるかどうかを検討するために、シクロヘキセンの樹脂相に対する分配係数を間接的に推定した。シクロヘキサンおよびベンゼンの樹脂相/液相間の分配係数測定値を表 6 に示した。分配係数は全体を通じて、ほぼ 1 に近かったが、傾向としては架橋度の高い樹脂ほど値が高かった。ベンゼンとシクロヘキサンの分配係数の値は、それぞれの樹脂について大差なく、シクロヘキセンの分配係数も表 6 の値に近いと推定される。シクロヘキセンの過酸型樹脂によるエポキシ化で、架橋度の高い樹脂でシクロヘキセンのエポキシ化速度が大となっている傾向は、架橋度が高いほど、樹脂相への分配係数が大で、液相より樹脂相中でシクロヘキセン濃度が高くなっていることも一原因であろう。

しかし、同じジオキサン溶媒中でシクロヘキセンのエポキシ化を行なう場合に、低分子過酸を用いたときより過酸型樹脂を用いたときの方が速度定数大きいことは分配係数では説明できない。

表 6 樹脂相/液相間の分配係数 (15℃)

樹脂番号	1	2	3	4	5
過酸型樹脂					
酸化容量 (meq/g) ^{a)}	6.18	6.22	5.72	4.05	3.47
分配係数 ^{b)}					
ベンゼン	0.747	0.879	1.023	1.024	1.198
シクロヘキサン	0.639	0.857	1.041	1.018	1.233

a) 乾燥樹脂についての値。

b) 2 回測定平均値 (±0.020)。

13) I. Sakurada, Y. Sakaguchi, T. Ono, T. Ueda, *Makromol. Chem.* 91, 243 (1966)。

い。架橋度の高い場合でも分配係数は 1.25 をこえず、架橋度の低い場合に 1.0 は以下でかえって樹脂相中のシクロヘキセン濃度が低く、エポキシ化をおくらせる因子となるからである。

3.5 過酸型樹脂によるエポキシ化機構

過酸型樹脂によるエポキシ化の場合は、実際に反応が起こっているのは、樹脂相だけである。したがって、樹脂相についてのエポキシ化速度定数は表 5 の速度定数より大となる。乾燥した過酸型樹脂のみかけの比重は、樹脂を 10~20℃ の比重既知のジオキサン-四塩化炭素混合液の中へ落したときの浮き沈みで測定した。樹脂番号 1~5 についてくりかえし測定したところ、いずれについても比重は 1.25±0.03 の範囲に入った。溶媒を含む過酸型樹脂の比重をジオキサン含量と乾燥過酸型樹脂の比重より概算し、分配係数を 1 とし樹脂相中のエポキシ化速度定数を求めると表 7 に示したようになる。

表 7 樹脂相中のエポキシ化速度定数^{a)}

樹脂番号	1	2	3	4	5
比 重 d ₄ ²⁵	1.081	1.100	1.108	1.107	1.115
速度定数 (l/mol·min) × 10 ³					
10℃	124.2	99.5	129.8	147.0	162.6
15℃	188.9	153.9	179.0	238.5	280.7
20℃	299.3	229.3	279.9	360.7	423.9

a) 温度による樹脂の容積変化を無視して概算した。

この研究で用いた過酸型樹脂中の過酸基は、α 分鎖脂肪酸の過酸として考えれば、α 位についている電子供与性のアルキル基のために過酢酸の場合よりエポキシ化能力が低いことになるが¹⁴⁾、実際には表 4, 5, 7 の数値からわかるように、樹脂中の過酸基は、ジオキサン溶媒中では過酢酸はもちろん、過安息香酸よりエポキシ化力が高かった。この原因としては、基質のポリマー内への分配効果、ポリマー内におけるカルボキシル基の接触作用、ポリマー鎖および架橋部による過酸基の保護作用の三つが考えられた。第一の分配効果は前述のように、この研究の条件ではあまり作用していないようである。第二のポリマー内における隣接カルボキシル基の接触作用は、p-ニトロフェニルメタクリレート¹⁵⁾の加水分解で分子内親核接触作用が明らかにされており¹⁵⁾、これと類似のつぎのエポキシ接触機構が考えられる。

事実、このような接触効果が低分子過酸によるエポキシ化で存在するとの報告がある¹⁶⁾。しかし、最近ではカルボキシル基の存在はエポキシ化をさまたげるとの考え方もあり¹⁷⁾、低分子過酸についても、この点が必ずしも明らかでないので、この接触機構については今後検討を要すると考えられる。

過酸基は分子内水素結合により 5 員環構造をもつが、この環は極性溶媒中では溶媒分子との水素結合の生成により開環される。実際にエポキシ化で有効に作用するのは主に環状過酸基であるこ

14) D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1692 (1947)。

15) H. Morawetz, P. E. Zimmering, *J. Phy. Chem.*, 58, 753 (1954)。

16) G. Berti, F. Bottari, *J. Org. Chem.*, 25, 1286 (1960)。

17) N. N. Schwartz, J. H. Blumbergs, *J. Org. Chem.*, 29, 1976 (1964)。

とが知られ¹⁸⁾、非極性溶媒中では極性溶媒中におけるよりエポキシ化が速くすすむ。第3のポリマー鎖および架橋部による過酸基の保護作用とは、過酸基を環状に保つ作用を意味する。樹脂中では媒質が溶媒のみのときよりも、ポリマー鎖および架橋部のため非極性となりエポキシ化が促進されるであろう。表7に示される架橋度とエポキシ化速度定数の関係は、この考えを支持し、架橋

度が増加して樹脂相が非極性になるほど速度定数が増大している。例外として過酸型樹脂1を用いた場合は樹脂2を用いた場合に比べて速度定数が大きい¹⁹⁾が、表5の樹脂の溶媒含量からもわかるように、樹脂1は他の樹脂に比べて著しく膨潤するので、樹脂内部でのオレフィンの拡散が他の場合に比べて非常に容易なためであろう。

18) J. B. Lee, B. C. Uff, *Quart. Rev.*, 21, 429 (1967).

X線回折用電解セルの試作^{*1}

(昭和43年10月14日受理)

林 忠 夫^{*2}・石田 武男^{*3}

1 緒 言

金属電着の結晶構造の解析は電着反応を明らかにするための重要な研究手段として従来から電子回折、X線回折などが用いられている。このような電着金属の結晶構造の解析には、電着した試料を電解液から取り出し、乾燥したのち、X線回折あるいは電子回折によりその結晶構造および結晶方位配列を調べている。

しかし、電着金属の結晶化過程を調べるためには電解中における結晶形態あるいは結晶構造を直接観察することが望ましい。とくに、結晶生長過程が時間とともに著しく変化する場合には、その経時的変化の観察が重要になってくる。また、電極反応の中間体として不安定な化合物を生ずる場合はこの点とくに注意する必要がある。

すでに、金属酸化物生成反応に対しては電解中における試料のX線回折について検討した報告がある^{1,2)}。

本研究においては、X線回折計に電解セルおよび電極支持装置として特殊試料ホルダーを取りつけ、電極の回転によって電解時と同じ状態で電着金属のX線回折を行なうことにより、金属析出過程および結晶構造について新しい知見を得るとともに、添加剤の作用について検討することを目的とした。

2 実 験

2・1 電解セルおよび試料ホルダー

本実験に用いた電解セルおよび試料ホルダーを図1に示した。

*1 この報文を「金属電着における結晶生長過程のX線回折的研究(第1報)」とする。

*2 Tadao HAYASHI 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町4丁。

*3 Takeo ISHIDA 大阪工業大学工業経営学科：大阪市旭区大宮北ノ町。

1) G. W. Briggs, *Electrochimica Acta*, 1, 297 (1959); G. W. Briggs, I. Dugdale, W. F. K. Wynne Jones, *ibid.*, 4, 55 (1961).

2) J. Burbank, C. P. Wales, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1002 (1964).

電解セルはアクリライト樹脂を用いて作成した。試料電極は直径56 mmの円板で電解セルに垂直に取りつけ、10 または 60 c/minの速度で回転させ、測定中円板の半が常に電解液に浸るようにした。

試料面には水平X線ビームを投射し、回折線はディフракトメーターで自記記録した。(X線回折計、理学電機製、ガイガーフレックス DI 型)

図1 X線回折用電解セル

写真1 ゴニオメーターに取りつけたX線回折用電解セル