

泥炭フミン酸とエピクロルヒドリンの反応

佐々木 満雄

岡 宏

(昭和40年10月11日受理)

The Reaction of Peat Humic Acid with Epichlorohydrin

by Mitsuo SASAKI and Hiroshi OKA

Abstract

The reaction of peat humic acid in NaOH aq. with epichlorohydrin had been studied. The conditions of reaction were as follows: the reaction temp. was 70°C; the reaction time was about 50~60 minutes; the end point of reaction was recognized immediately after the gelatinized mass was obtained.

Whether or not the reaction was completed was detected by aids of infrared spectra and other analyses.

Natural humic acid being used, the highest yield was about 74% on the ratio of 1 mol. sodium hydroxide to 4 mol. epichlorohydrin with 150 g humic acid, and epoxy 0% was about 6.5.

In the case of using $ZnCl_2$, $SnCl_2$ and $SnCl_4$ as a catalyst, the reaction time was about 30 minutes, but yields and epoxy 0% were not increased. And reactants of the above case did not react to a sclerotic, and were insoluble in any solvents.

The oxidized humic acid being used, the resin (softening point was about 60°C) was obtained by the hardening reaction with ethylenediamine.

緒 言

泥炭またはフミン酸と、種々の物質との化学反応についての報告は多いが、ほとんどが無機物質との反応についてのものである。その主なものとして、肥料製造を目的としたアンモニア^{1),2),3)} またはリン酸⁴⁾ やリン酸塩^{2),5)} との反応、銅などの金属との反応^{6),7),8)} 吸着およびイオン交換反応^{9),10),11)} その他酸化、水添などに関する多くの報告がある。しかしながら、有機物質との反応に関する報告はほとんどみられない。

筆者らは、泥炭フミン酸の利用を考え、フミン酸を原料とした高分子物質の製造を目的として、泥炭フミン酸とエピクロルヒドリンとの反応を行ない、フミン酸エポキシ樹脂製造を試み、その基礎的研究について、一応の成果を得たので報告する。

実 験 の 部

1. 試料の調整

泥炭は一年間風乾した北海道釧路産低位泥炭を使用した。

(a) 天然フミン酸の製造

10 メッシュに粉碎した泥炭を、塩酸可溶灰分を除去すると共に糖類、ヘミセルローズ等を加水分解して除くために、2% 塩酸 (20 cc/試料 g) を用いて、70°C で1時間処理し、終了後ろ過、水洗したのち、通常アルカリ抽出法によってフミン酸を抽出した。すなわち、1% かせいソーダ (20 cc/試料 g) を用いて、60°C で1時間抽出し、ろ過後ろ液に2% 塩酸を加えてフミン酸を遊離した。これをろ過し、洗液に塩素イオンの認められなくなるまで十分に湯洗し、70°C で減圧乾燥して、粗フミン酸を得た。次に、粗フミン酸中の樹脂、ロウ、脂肪などを除去するため、ソックスレー抽出器を用いて、アルコール、ベンゾール (1:1) 混合溶剤で充分抽出を行ない、後再びアルカリ抽出を繰返して精製し、天然フミン酸試料とした。

(b) 再生フミン酸の製造

泥炭からアルカリ法によって天然フミン酸を抽出した残渣を、硝酸を用いて酸化を行ない、低分子量のフミン酸を得た。このものを一応再生フミン酸として取扱った。

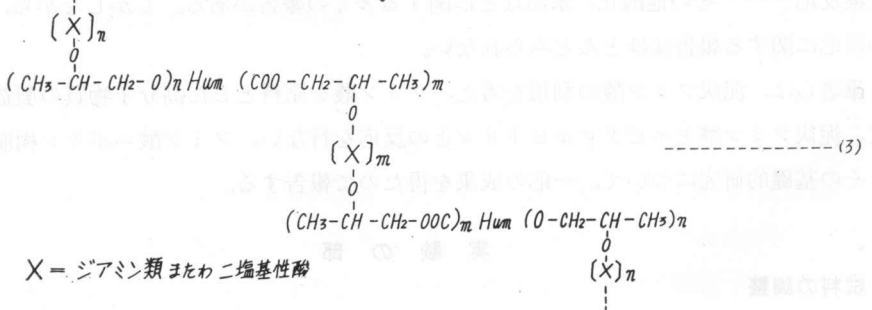
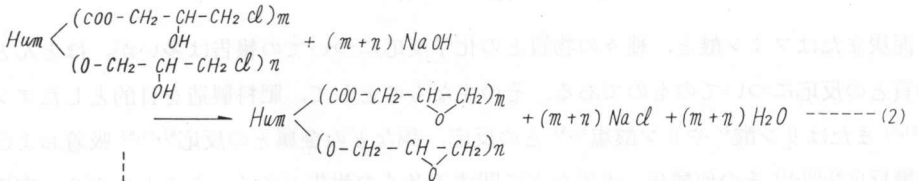
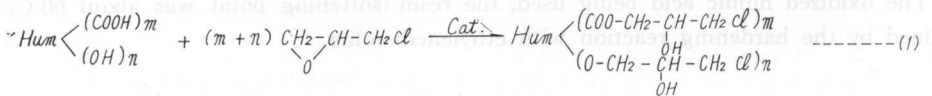
フミン酸抜き泥炭からアルコール、ベンゾール (1:1) 混合溶剤可溶部分を抽出したのち、5% 硝酸 (10 cc/試料 g) を用いて、60°C で6時間酸化を行なった。終了後ろ過、水洗し、アルカリ抽出を行なって再生フミン酸試料とした。

2. エピクロルヒドリンとの反応

(a) 反応機構

反応機構は第1図と示す通りである。

フミン酸は反応性ラジカルとして COOH, OH 基を持っているが、触媒存在下でこれにエ



X = ジアミン類 または二塩基性酸

第 1 図

ピクロルヒドリンを反応させると、(1)式の如くフミン酸クロロプロパノールが得られる。

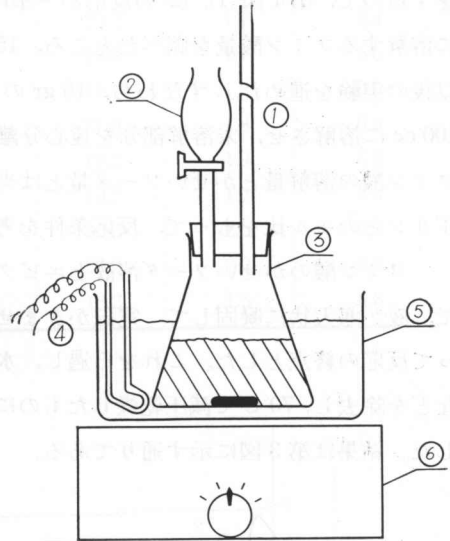
次に、これをアルカリで処理すると、(2)式の如くエポキシリングを形成してフミン酸グリシジルエーテルが得られる。このものに、無水フタル酸のような二塩基酸や、エチレンジアミンのようなジアミン類を反応させると、(3)式の如く橋架け反応が起り、三次元的構造の高分子化合物が得られるわけである。

(b) 反応装置

反応装置は第2図に示した装置を用いた。

装置は、エアーコンデンサー(1)と分液ロート(2)をとりつけた300 ccの三角フラスコ(3)を反応器とし、これを70°Cにコントロールしたウオターバス(5)で加温し、かきまぜは下部より、電磁かきまぜ器により行なった。

操作は、反応器中(3)にフミン酸試料を触媒とともに入れて、70°Cに達してから(2)よりエピクロルヒドリンを滴下して反応させた。ただし、エピクロルヒドリンを加えても突沸が起らないような反応条件の場合には、滴下せず一度に加え、反応を行なわせた。



- 1. air condenser
- 2. funnel
- 3. flask
- 4. heater
- 5. water bath
- 6. magnetic stirrer

第2図 反応装置

(c) 天然フミン酸との反応

天然フミン酸中の反応性ラジカルは、全カルボキシル基、フェノール性水酸基をUbalдини法¹²⁾、イオン交換性カルボキシル基をカチオン交換法¹³⁾で定量した結果第1表に示す通りであった。

第1表

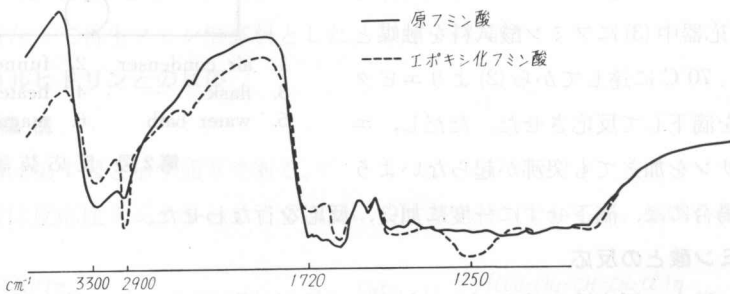
全カルボキシル基 (%)	30.8
カチオン交換性カルボキシル基 (%)	2.8
水酸基 (%)	3.6

この試料について、エピクロルヒドリンとの反応を試みた。まず、乾燥した固体の天然フミン酸(以下フミン酸と記す)について、一般にエポキシ化触媒として知られている^{14),15)} KOH, NaOH, H₂SO₄, BF₃, ZnCl₂, SnCl₂, SnCl₄, ピリジンを

用いて、70°Cで最高150時間反応を行なわせたのであるが、いずれも変化がなく、固体フミン酸はエピクロルヒドリンと反応しないことが判明した。そこで、フミン酸を溶液にして反応させなければならなかったのであるが、フミン酸を溶解してエピクロルヒドリンと反応しない良好な有機溶媒がみあたらないので、著者らは、かせいソーダ水溶液を用いた。すなわち、フミン酸は Hum $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ の形では水に不溶であるが、Hum $\begin{matrix} \text{COONa} \\ \text{ONa} \end{matrix}$ 又は Hum $\begin{matrix} \text{COONa} \\ \text{OH} \end{matrix}$ の形にすれば水溶性となるから、まず一定量、一定濃度のかせいソーダ水溶液にやや過剰のフミン酸

を加えて溶解させると、かせいソーダと当量だけフミン酸に溶解する。これを遠心分離器にかけたのちろ過し、ろ液にエピクロルヒドリンを装入して反応させると、かせいソーダが触媒作用をするので、第1図(1), (2)の反応が一挙に進行する。次に、1規定のかせいソーダ溶液 100 cc に溶解するフミン酸量を調べたところ、15.0~15.1 gr であることがわかったので、この条件で以後の実験を進めた。すなわち、16 gr のフミン酸をとって、70°C の1規定かせいソーダ溶液 100 cc に溶解させ、未溶解部分を遠心分離 (4000 r.p.m.) して除いたものを試料とした。また、フミン酸の溶解量とかせいソーダ量とは当量と考えられるので、かせいソーダとエピクロルヒドリンとのモル比をもって、反応条件を考察した。

フミン酸のかせいソーダ溶液とエピクロルヒドリンとを反応させると、反応時間約1時間で、液が寒天状に凝固して、電磁かきまぜ器によるかきまぜが不可能となるので、その時をもって反応の終点とした。これをろ過し、水洗して未反応のアルカリおよびエピクロルヒドリンなどを除去し、70°C で減圧乾燥したものについて、KBr 錠剤法で赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第3図に示す通りである。



第3図 赤外線吸収スペクトル

エポキシ化フミン酸を原フミン酸と比べると、OH基、COOH基の吸収である波数 3300 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} の吸収が減少し、 840 cm^{-1} と 1250 cm^{-1} 付近にエポキシ環特有の丸形の吸収が現われ、 2900 cm^{-1} の -CH の吸収が増加していることから、明らかにフミン酸とエピクロルヒドリンが反応していることを確認した。

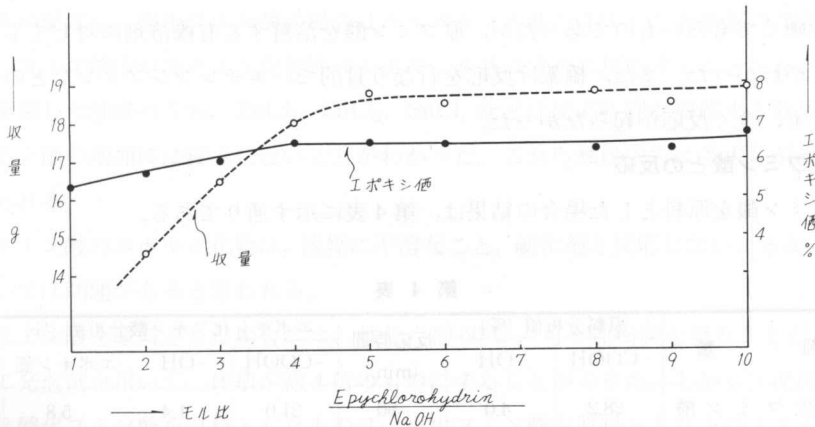
次に、かせいソーダとフミン酸量を一定にして、エピクロルヒドリンの量を増加させて反応を行なった。結果は第2表、第4図に示す通りである。

ここで、モル比はかせいソーダとエピクロルヒドリンのモル比であらわした。収率は、1規定かせいソーダ溶液の 100 cc (すなわち、1/10 モル) に対するフミン酸の飽和量 (15.0 gr) とエピクロルヒドリンの 1/10 モル (9.2 gr) が反応するとして、理論収量を 24.2 gr として算出した。エポキシ化フミン酸中のカルボキシル基、水酸基の分析は Ubal dini 法¹²⁾ エポキシ価(オキシラン酸酸素%)の測定は塩酸-ジオキサン法¹⁶⁾ によって行なった。この結果から収率、エポキシ価ともにエピクロルヒドリン量の多いほど増加する傾向があるが、モル比 (1:4) 以上では

第 2 表

No.	モル比	反応時間 (min.)	収 量 (g)	収 率 (g)	エポキシ化フミン酸分析値 (%)		
					-COOH	OH	エポキシ価
1	1 : 1	60	10.9	45.0	19.2	1.7	5.4
2	1 : 2	50	14.6	60.0	18.8	1.7	5.6
3	1 : 3	50	16.4	67.8	19.1	1.6	6.0
4	1 : 4	50	18.0	74.4	21.0	1.8	6.5
5	1 : 5	45	18.7	77.2	19.2	1.9	6.5
6	1 : 6	45	18.4	76.0	19.7	1.7	6.4
7	1 : 8	45	18.8	77.7	20.5	2.0	6.1
8	1 : 9	45	18.5	76.6	20.0	2.0	6.2
9	1 : 10	45	19.0	78.6	18.2	1.6	6.8

※ エポキシ価=オキシラン酸酸素%



第 4 図 モル比に対する収量、エポキシ価の関係

エピクロロヒドリン量を増加させてもほとんど変化がないことがわかった(第4図)。また、反応ラジカルのうち、カルボキシル基の1/3、水酸基の1/2が反応していたが、これもエピクロロヒドリンの量による影響は認められなかった。なお、イオン交換性のカルボキシル基は全部反応していて、定量することはできなかった。

(d) 触媒の影響

アルカリ溶液そのものが触媒作用を有するが、さらにエポキシ化反応の触媒として著名な種々の物質を併用して反応を行なった。反応は、かせいソーダ溶液にフミン酸を飽和させた液中にさらに触媒を加えて行なった。その結果は第3表に示す通りである。

この結果から、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $SnCl_4$ などの触媒を用いると反応時間が短縮できることがわかった。しかしながら収率は増加せず、アルカリだけの場合と同程度であった。また、エポキシ価についても無触媒の場合とほとんど同じ価であった。一方、ピリジンはアルカリ性にお

第 3 表

No.	触媒種	触媒量 (g)	モル比	反応時間 (min.)	収量 (g)	収率 (%)	エポキシ化フミン酸分析値(%)		
							COOH	OH	エポキシ価
10	NaOH のみ		1 : 4	50	18.0	74.4	21.0	1.8	6.5
11	ZnCl ₂	0.01	1 : 4	40	16.8	69.4	20.2	2.0	5.4
12	SnCl ₂	0.01	4 : 4	30	17.4	72.0	21.3	2.0	6.1
12'	SnCl ₂	0.01	1 : 10	30	18.7	77.2	19.5	1.7	6.4
13	SnCl ₄	0.01	1 : 4	40	17.6	72.8	20.4	1.9	6.5
13'	SnCl ₄	0.01	1 : 10	35	18.2	75.2	19.7	1.8	6.4
14	Pyridine	2 cc	1 : 4	—	—	—	—	—	—
15	BF ₃	0.2 g	1 : 4	120	8.8	36.7	—	—	2.8

いては触媒効果がなかったのではないかと思われる。

(c), (d) で得られたエポキシ化フミン酸は、原天然フミン酸に比べて外観上の変化はあまりなく、多少硬くてもろいものであったが、原フミン酸を溶解する有機溶剤に対しても全く溶解しないことがわかった。また、橋架け反応を行なう目的で、エチレンジアミンなどの硬化剤を反応させても、全く反応が起らなかった。

(e) 再生フミン酸との反応

再生フミン酸を原料とした場合の結果は、第4表に示す通りである。

第 4 表

No.	種 類	原料分析値 (%)		反応時間 (min.)	エポキシ化フミン酸分析値 (%)			収 率 (%)
		-COOH	-OH		-COOH	-OH	エポキシ価	
16	再生フミン酸	28.2	4.0	90	21.0	1.4	5.8	64.0
16'	同上, SnCl ₂ 使用	28.2	4.0	70	20.7	1.3	6.1	63.2
17	泥炭酸化フミン酸	27.4	4.0	90	18.2	1.6	5.7	70.4
18	空気酸化フミン酸	27.3	4.5	120	19.1	1.2	6.4	66.0

反応条件を、モル比 (1 : 4) で行なった。

その結果、反応時間は長くかかったが、エポキシ価は天然フミン酸とほとんど差がないものが得られた。しかし収率は、天然フミン酸の場合に比べて低かった。これは、再生フミン酸のエポキシ化物は、反応後水洗する時に、多少水に溶ける傾向があるため、ロスが多いのではないかと思われる。

この再生フミン酸のエポキシ化物に、架橋剤としてエチレンジアミンを反応させると、軟化温度約 60°C の樹脂状物質が得られた。これに発泡剤としてセルマイク A (三協化成製) を加えて加熱発泡させ、室温に冷却すると、体積約 4 倍に膨脹した多孔質の軟い樹脂を得ることができた。

つぎに、泥炭を硝酸々化 (5% HNO_3 を用い、 60°C 、6 hr 反応) したのち、アルカリ法で抽出した試料 (すなわち、再生フミン酸と、低分子量フミン酸との混合物) を泥炭酸化フミン酸とし、また、天然フミン酸をアルカリ溶液にして CuCl_2 を触媒として 90°C で 20 時間空気酸化したものを空気酸化フミン酸として、エポキシ化を行なった。その結果も第 4 表に示した。これらの試料の場合も、エチレンジアミンと反応して樹脂状物質が得られたが、再生フミン酸の場合に比べて粘稠性が低くて比較的もろいものであった。また、発泡もうまくいかなかった。

考 察

フミン酸は、かせいソーダ溶液に溶解する方法によって、エピクロロヒドリンと反応してエポキシ化することがわかった。この際、収率、エポキシ価共にかせいソーダとエピクロロヒドリンのモル比が 1:4 が最高で、エピクロロヒドリン量をそれ以上多くしても、それほど差がないことがわかった。反応する活性基は、天然フミン酸の場合はカルボキシル基の 1/3、水酸基の 1/2 が反応し、再生フミン酸の場合はカルボキシル基の 1/3 と、水酸基の 2/3 が反応した。また、フミン酸中のカチオン交換性カルボキシル基は完全に反応することがわかった。

種々使用した触媒のうち、 ZnCl_2 、 SnCl_2 、 SnCl_4 などは反応時間を短縮する効果はあったが、エポキシ価の増加には役立たないことがわかった。これら触媒中では SnCl_2 が最も良好であると思われる。

天然フミン酸のエポキシ化物は、溶媒に不溶なこと、硬化剤と反応しないことなどのため、利用については問題があると思われる。

再生フミン酸を原料とした場合には、軟化点約 60°C の可塑性樹脂を得ることができた。

これに発泡剤を用いて、体積が約 4 倍のものにすることができた。しかし、泥炭酸化フミン酸と空気酸化フミン酸を原料としたものは、再生フミン酸を原料としたものよりもろく、発泡もうまくできなかつた。

終りに本研究は文部省各個研究費によつた。ここに深く謝意を表する。

(昭和 40 年 4 月 4 日 日本化学会第 18 年会一大阪にて講演)

文 献

- 1) S. S. Dragunov et. al: J. Appl. Chem. (U. S. S. R.), **11**, 1494 (1938).
- 2) O. E. Fatchikhina et. al: Trudy Tsentral Torobolotn Opytu Santsii, **1**, 157 (1960).
- 3) 佐々木満雄: 学位論文.
- 4) K. K. Apushkin: Mineral' nuie Udobreniya Insektofungisidui, **1**, No. 4, 96 (1935).
- 5) G. Barkier, M. Maroger: Compt rend, **230**, 130 (1950).
- 6) J. A. Kukharenko: J. Appl. Chem. (U.S.S.R.), **19**, 187 (1946).
- 7) H. Less: Biochem., **46**, 450 (1950).
- 8) S. E. Burkat: Zhur Priklad Khim., **33**, 237 (1960).
- 9) A. Boutserin-Galland: Bull. Soc. Chim., **12**, 244 (1945).
- 10) T. A. Kukharenko and L. A. Brozdina: Kolloid, **11**, 244 (1949).

- 11) H. Thiele et. al: *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Ser., A1*, No. 4, 81 (1960).
- 12) L. Ubaldini: *Brennstoff-Chem.*, **18**, 273 (1937).
- 13) 佐々木満雄, 八幡寿雄: *室蘭工大研報*, **2**, No. 3, 141 (1957).
- 14) エポキシ樹脂研究会編: *エポキシ樹脂一増補版一*, 高分子化学刊行会 (昭和34年).
- 15) 瀬戸: *大有機化学*, **23**, p. 241, 朝倉書店 (昭和34年).
- 16) G. King: *nature*, **164**, 706 (1949).