

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの  
反応と生成重合体について

伊藤 昌明\* 阿部 和夫\*\* 土谷 哲夫\*\*\* 梅原 道彦\*\*\* 山城 聰\*\*\*\*

(昭和 46 年 3 月 31 日受理)

**Reaction mechanism of the polymerization of epichlorhydrin  
with sodium hydroxide and the adsorbing characteristic  
qualities of the obtained polymer**

by Masaaki ITO, Kazuo ABE, Tetsuo TSUCHIYA,  
Michihiko UMEHARA and Satoshi YAMASHIRO

The reaction mechanism of the polymerization of epichlorhydrin catalyzed with sodium hydroxide, was being researched in connection with the following results: the generation of acetylene and hydrogen throughout the polymerization, the ESR spectrum of the active species in reacting process, and the same polymerization of epichlorhydrin. The polymerizations of epichlorhydrin, catalyzed with sodium hydroxide, were being made to find out the polymerization condition under which the obtained polymer will serve as an adsorbent. The polymerization was examined by taking account of reaction temperature, atmosphere, pressure and the amount of sodium hydroxide, all in relation to the adsorption of acetic acid and methylene blue from aqueous solutions.

The column of the obtained polymer was effective for the chromatographic separation of the components of a natural pigment.

The surface of the obtained polymer was also shown under electron micrograph.

A. Zilkha と M. Weinstein<sup>1)</sup>は、エピクロルヒドリンと水酸化カリウムのアニオン重合により、耐熱性の交サ結合重合体が得られることを報告し、100°Cで反応させるさいに水酸化カリウムのみが活性な触媒であり、水酸化ナトリウムは非常に弱い触媒であって、反応温度110~120°Cで、当量の水の存在下で反応させるときに、僅かの重合体を与えるとしている。しかる

\* 北見工業大学工業化学科

\*\* 当時北見工業大学学生 現在シェル石油 KK 中央研究所

\*\*\* 同 上 現在日本ビニル工業 KK

\*\*\*\* 同 上 現在大日本文具 KK

に著者の一部<sup>2)</sup>は、エピクロルヒドリンに市販の粒状水酸化ナトリウムの微粉碎物(水分:0.5%)を80°Cで塊状重合させるさいに、Zilkhaらの重合体より低塩素含有量ではあるが、ほぼ類似の重合体がかなりの収率で得られることを報告し、その部分構造を推論し、その吸着能についても明らかにした。

この報告では、エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応機構、反応条件と生成重合体の吸着特性の関係、重合体の表面構造、重合体のクロマトグラフへの応用などについて、詳論する。

**エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応中に生成するガス——エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの塊状重合を過酷な反応条件で行なうと、一定反応時間後激的な反応が起り、爆発ガスを発生し、生成重合体中に遊離の炭素が混入してくる。ここで過酷な条件というのは、反応温度を高くするか、反応時間を長くするか、あるいは水酸化ナトリウムの使用量を等モル以上にするか、これらの条件が重なる場合を意味する。エピクロルヒドリン0.4モルに水酸化ナトリウム0.6モルを加え、80°Cで重合反応を進行させ、150分後爆発が起ったさいの**

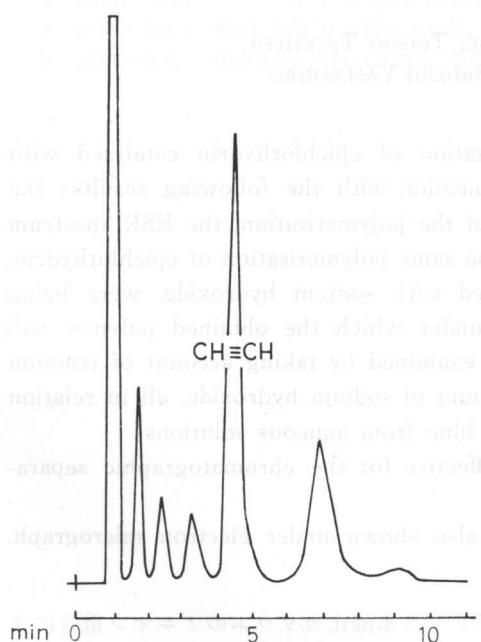


図-1 エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムが急激な反応を呈するさいの爆発ガスクロマトグラム

Fig. 1. A Chromatogram of Gas Explosively Generated by Violent Reaction of Polymerization of Epichlorhydrin Catalyzed with Sodium Hydroxide  
Column: Silicagel, Temp.: 120°C  
Carrier gas: He, 1.8 kg/cm<sup>2</sup>

発生ガスのガスクロマトグラムが図-1であって、6成分から成っているが、主に水素とアセチレンである。

つぎにふつうの反応条件、つまり各1モルのエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを用い、80°Cで反応を進行させ、20, 50, 70, 100, 130分経過時に、反応器内のガスを採取してガスクロマトグラフで検し、水素とアセチレンのみが反応初期から発生しつづけることがわかった。

さらに、各1モルのエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを、ガラス製オートクレーブ中、加圧下の酸素および窒素気流中で、80°Cに40分間反応させ、放冷後器内のガスを採取してガスクロマトグラフで検し、空気中常圧下での反応の場合と同様に、水素およびアセチレンのみを確認し得た。

これらの反応にさいし発生する水素は、ガスクロマトグラフ(3mの活性炭カラム、20°C, 0.3 kg/cm<sup>2</sup>He)で、ポンベからの水素を用いて同定、確認を行なった。アセチレンは、2mのシリカゲルカラム、120°C, 1.8 kg/cm<sup>2</sup>Heの条件下で、ボ

ンペからのアセチレンで同定し、さらに反応生成ガスの IR スペクトルがアセチレンのそれと一致することから確認された。

各 1 モルのエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを、70°C で 150 分間反応させる間に発生したガスを Ross-Trumbull 法<sup>4)</sup>で定量した結果、 $2.4 \times 10^{-4}$  モルのアセチレンを生成することがわかった。別に行なった同条件の反応生成ガスをガスピューレットにとり、アセチレンはビューレット内の水に溶解するものとして、水素量を求めたところ  $5.2 \times 10^{-4}$  モルであった。

この反応中アセチレンと水素が當時発生しつづけることは、反応機構の推論に重要な根拠を提供するものと考える。

**β-メチルエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応**——エピクロルヒドリンが水酸化ナトリウムの存在下で重合反応を行なうにさいし、エピクロルヒドリンの β-位の炭素の挙動が問題になりかねないので、β-位にメチル基を有する β-メチルエピクロルヒドリンを水酸化ナトリウムと反応させてみた。各 0.2 モルを塊状重合させてみた結果は表-1 に示されている。

表-1 β-メチルエピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる塊状重合\*

Table 1. Polymerization of  $\beta$ -Methylepichlorhydrin Catalyzed with Sodium Hydroxide in Bulk\*

実験 Exp.	1	2	3	4	5	6
反応温度 (°C) Reaction temp.	70	80	90	100	110	120
反応時間 (min) Reaction time	530	750	510	272	130	65
収量 (g) Yield	—	1.02	0.81	1.07	1.25	0.99
元素分析 Microanal.	C (%) —	H (%) —	Cl (%) —	57.27 8.52 1.92	57.53 8.55 1.80	55.71 8.29 1.99
						57.33 8.53 1.44

\* 各実験とも β-メチルエピクロルヒドリンおよび微粉碎水酸化ナトリウム 0.2 モルずつ使用した  
The experiments were carried out using 0.2 mole of  $\beta$ -methylepichlorhydrin and 0.2 mole of ground sodium hydroxide.

水酸化ナトリウムとの反応において、β-メチルエピクロルヒドリンはエピクロルヒドリンにくらべ反応性が小で、反応進行中にアセチレンと水素の脱離をともなわない。生成重合体はエピクロルヒドリンからのものにくらべ、炭素および水素の含量が多く、含塩素量は僅かながら小である。両者の IR スペクトルを比較的に示したのが図-2 である。

β-メチルエピクロルヒドリンからの重合体はエピクロルヒドリンからの重合体のそれにはみられない  $-\text{CH}_3$  の伸縮振動を示し、また後者にみられるオキシラン環のいわゆる 12  $\mu$  バンドが前者にはみられない。塩酸-ジオキサン法<sup>2)</sup>で求めたオキシラン酸素量は、エピクロルヒドリンからの重合体が約 3% であるのに、β-メチルエピクロルヒドリンからの重合体は 0% であったことと一致する。

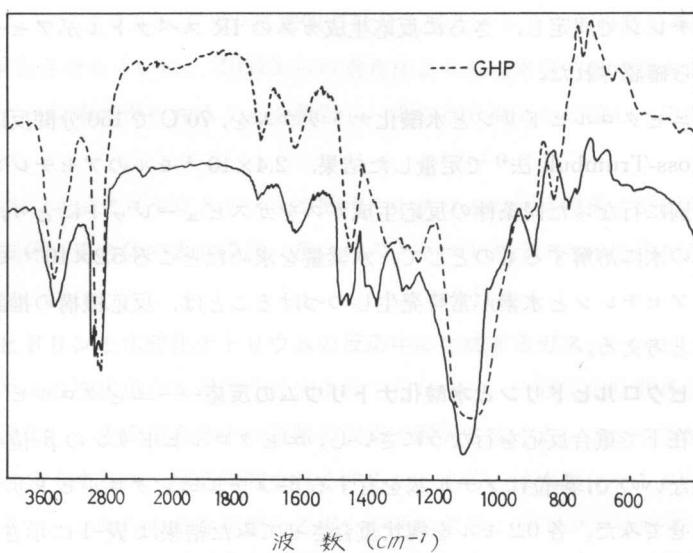


図-2  $\beta$ -メチルエピクロルヒドリンからの  
生成重合体の IR スペクトル

Fig. 2. The IR Spectrum of the Polymer Prepared  
from  $\beta$ -Methylepichlorhydrin

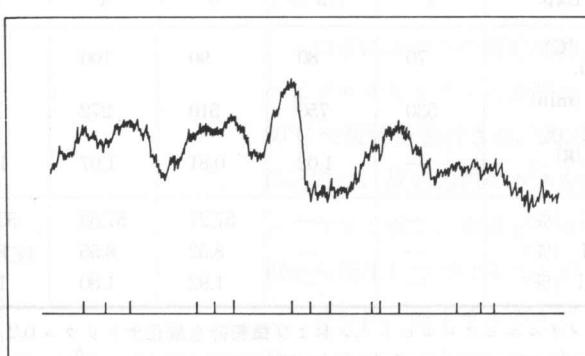
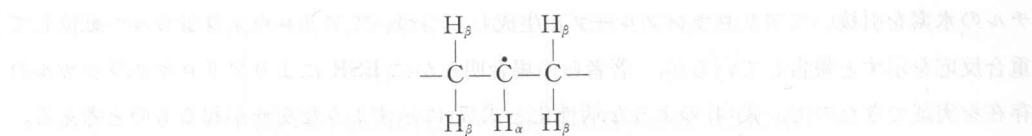


図-3 エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウム  
反応系の ESR スペクトル

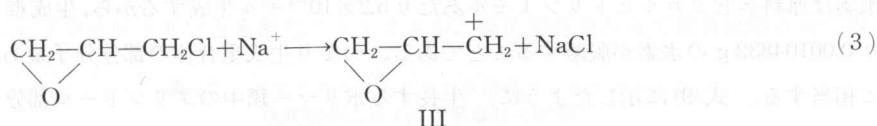
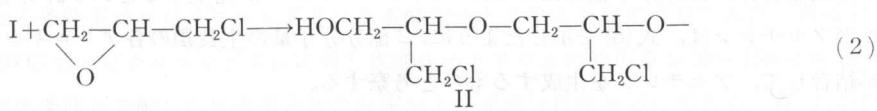
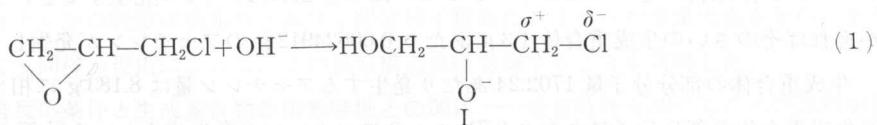
Fig. 3. The ESR Spectrum of the Active Species in Polymerization  
Reaction of Epichlorhydrin Catalyzed with Sodium Hydroxide

**エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの重合反応機構**——エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムが反応するさいに、前述のとおりアセチレンと水素を発生しつづけることから、この反応の機構を常識的なアニオン重合説でかたづけるわけにはいかないと考え、直接 JES-P-10 ラジカルデテクターにより活性種の検索を試みてみた。すなわち試料管中でエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの塊状重合を開始させ、20 分経過後液体窒素で急冷したものの吸収曲線は図-3に示すごとく、double-quintet の配列を示す。よってつぎのようなラジカル活性種の生成が明らかであらう。

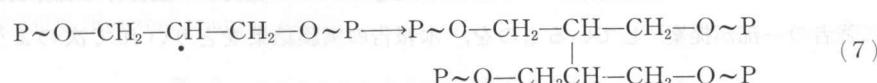
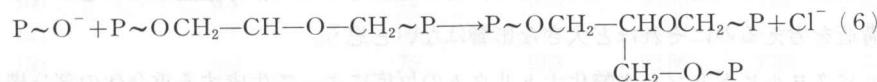
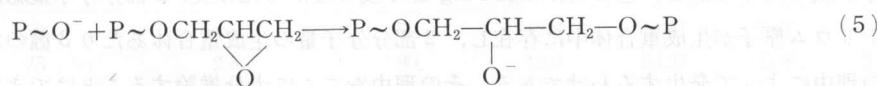


以上の実験結果に基づいて、この反応機構を次のように考察する。

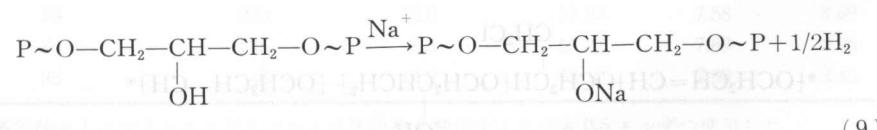
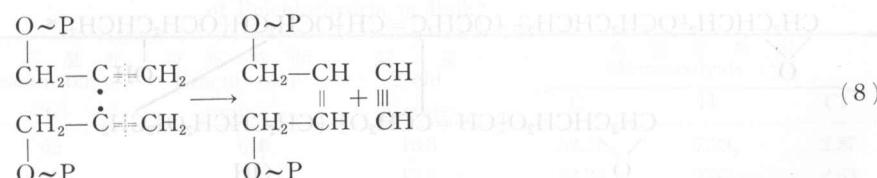
### 活性化



### 生長段階



### アセチレンおよび水素の発生



プロピレンオキシドの重合反応について、Simons<sup>3)</sup> らは、塩素がプロピレンオキシドのメ

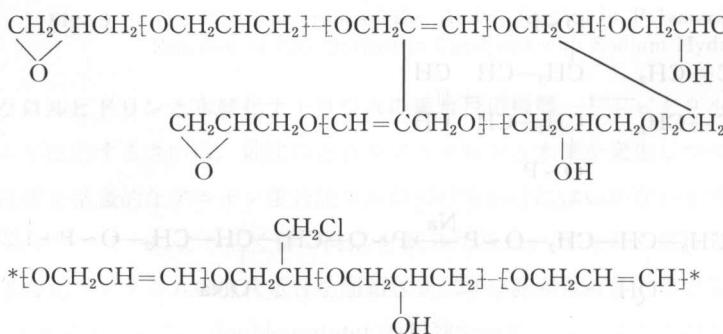
チルの水素を引抜いてアリロキシングループが生成し、つづいてアリロキシラジカルへ転位して重合反応を示すと報告しているが、著者らの場合明らかに ESR によりアリロキシラジカルの存在を実証できたので、式(4)のような活性化と式(7)に示すような交差が起るものと考える。しかしながら A. Zilkha ら<sup>1)</sup>がエピクロルヒドリンと水酸化カリウムの反応について推論したことごとく、式(1), (2), (5), (6)のようなイオン重合も併発的に進行するものと考える。

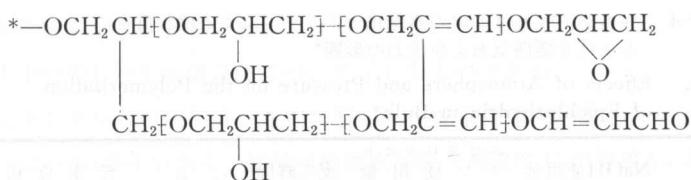
アセチレンが原料エピクロルヒドリン 1 モルにつき  $2.4 \times 10^{-4}$  モル発生するということは、いいかえればそのさいの生成重合体 1.3 g あたり 0.00624912 g のアセチレンが発生したことであり、生成重合体の部分分子量 1702.24 あたり発生するアセチレン量は 8.183 g に相当する。つまり生成重合体の部分分子量あたり 0.71 モルのアセチレンが発生するという計算結果になる。このアセチレンは、式(8)で示したように、2 部分分子量の生長鎖の各アリロキシラジカル同志が結合して、アセチレンを生成するものと考察する。

水素は原料エピクロルヒドリン 1 モルあたり  $5.2 \times 10^{-4}$  モル生成するから、生成重合体 1.5 g あたり 0.00104832 g の水素が脱離することである。つまり生成重合体の部分分子量あたり 1.19 モルに相当する。式(9)に示したように、生長するポリマー鎖中のグリシドール部分の水酸基の水素が 2 箇ナトリウムで置換されて、水素が発生すると考えてみる。事実生成重合体 5.7 mg を燃焼させて 0.054 mg の灰分が残る。P~ONa から Na<sub>2</sub>O が生成すると考えて、生成重合体の部分分子量あたり 2 箇のナトリウム原子を含むとすれば、5.7 mg の生成重合体から 0.20 mg の灰分が残るはずである。ところが 0.054 mg より残らなかったゆえ、2 部分分子量あたり 1 箇のナトリウム原子が生成重合体中に存在し、2 部分分子量の生成重合体あたり 3 箇の水素原子が他の理由によって発生するわけである。その理由をここに十分推論することはできないが、部分構造を考えるのにそれほど大きな影響はないと思う。

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応によって生成する重合体の部分構造式は、さきに著者の一部が提案<sup>2)</sup>しているものを、本報告の実験結果をとりいれて次のように改めたい。

### 推定部分構造式





この式に基づいて計算すると、C 52.92%，H 7.40%，部分分子量 1708.29 で、実測値に近い。またアセチレンの脱離は前述のとおり 2 部分分子量あたり 1 モルの少量であるから、また水素についても同様の理由によって、この部分構造式に考慮することを省略した。

**重合反応条件と生成重合物の吸着特性との関係**—吸着特性を調べるために試料を製すべく、異なる条件下でエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを反応させてみた。表-2 には、反応温度 80°C でエピクロルヒドリンに対し水酸化ナトリウムの使用量を 50~150 モル % の間でかえた反応条件下で製した生成重合体の収率および元素分析値を示してある。表-3 には、各等モルのエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを、反応温度をかえて重合反応させて得られる

表-2 エピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる塊状重合におよぼす触媒量の影響\*

Table 2. Effects of Catalyst Amount on the Polymerization of Epichlorhydrin in Bulk\*

水酸化ナトリウム Catalyst (NaOH) (mole-%)	エピクロルヒドリン Epichlorhydrin (mole-)	反応時間 Reaction time (min)	収量 Yield (g/mole)	元素分析 Microanalysis (%)		
				C	H	Cl
50	0.5	60	12.8	53.11	7.47	2.00
75	2.5	90	13.9	53.37	7.38	2.37
100	0.4	72	10.5	53.33	7.61	2.13
125	0.4	60	10.0	53.23	7.56	2.38
150	0.2	75	10.5	52.86	7.33	2.32

\* 反応温度 (Reaction temp.): 80°C

表-3 エピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる塊状重合におよぼす反応温度の影響\*

Table 3. Effects of Reaction Temperature on the Polymerization of Epichlorhydrin in Bulk\*

反応温度 Reactn. temp. (°C)	反応時間 Reactn. time (min)	収量 Yield (g/mole)	元素分析 Microanalysis (%)		
			C	H	Cl
65	610	15.0	53.21	7.29	2.87
70	230	13.2	53.33	7.57	2.63
75	233	15.0	53.25	7.58	2.69
80	75	8.4	53.27	7.69	2.35
85	45	4.2	53.10	7.60	2.45

\* 各実験ともエピクロルヒドリンおよび微粉碎水酸化ナトリウム 0.5 モルずつ使用した

The experiments were carried out using 0.5 mole of epichlorhydrin and 0.5 mole of ground sodium hydroxide.

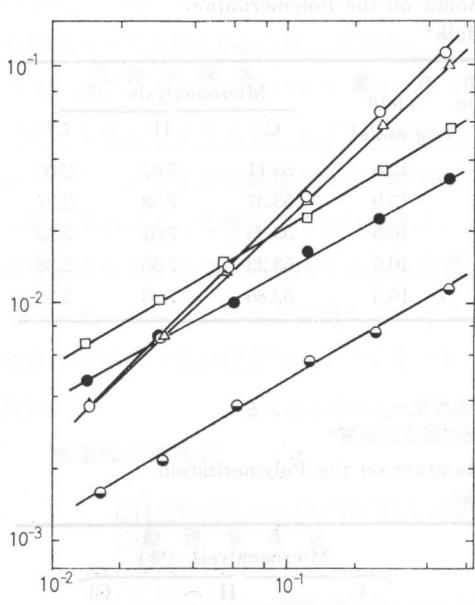
表-4 エピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる塊状重合における  
およぼす雰囲気および圧力の影響\*

Table 4. Effects of Atmosphere and Pressure on the Polymerization  
of Epichlorhydrin in Bulk\*

雰囲気と圧 Atmosphere and Pressure	NaOH使用量 Amount of NaOH (mole-%)	エピクロルヒド リン使用量 Amount of $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (mole-%)	反応時間 Reaction time (min)	収量 Yield (%)	元素分析値 Microanalysis (%)		
					C	H	Cl
$\text{N}_2$	under current {	75	0.3	95	13.0	53.59	7.76
		100	0.3	103	16.3	53.55	7.22
	in autoclave {	75	0.3	145	31.7	53.23	7.60
		100	0.4	75	21.8	53.17	7.49
$\text{O}_2$	under current {	75	0.3	80	13.9	52.66	7.58
		100	0.3	70	9.3	53.01	7.46
	in autoclave {	75	0.3	30	24.4	53.11	7.23
		100	0.4	25	15.8	52.65	7.74

\* 反応温度 (Reaction temp.): 80°C

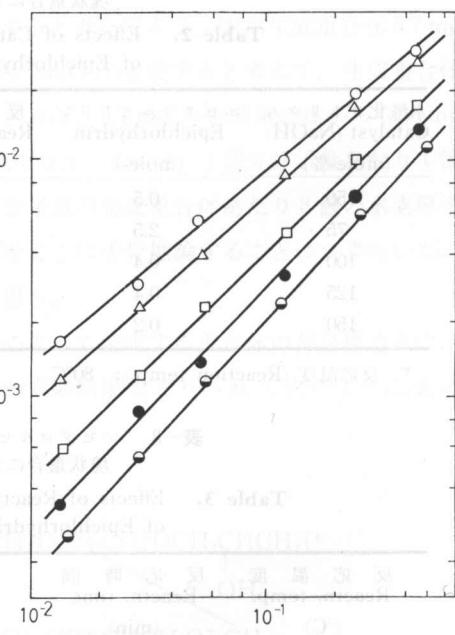
Amount of acetic acid adsorbed by 1 g GHP, mg



Equilibrium concentration of acetic acid, mol

	$\alpha$	$n$
50 mol-%	0.019	1.67
75 "	0.053	1.79
100 "	0.200	1.10
125 "	0.220	1.02
150 "	0.082	1.70

Amount of acetic acid adsorbed by 1 g GHP, mg



Equilibrium concentration of acetic acid, mol

	$\alpha$	$n$
65°C	0.057	1.21
70	0.054	1.14
75	0.035	0.87
80	0.032	0.94
85	0.028	0.92

図-4 表-2掲載の生成重合体による酢酸の吸着

Fig. 4. Adsorption of Acetic Acid by the Polymers Tabulated in Table 2 (at 80°C)

図-5 表-3掲載の生成重合体による酢酸の吸着

Fig. 5. Adsorption of Acetic Acid by the Polymers Tabulated in Table 3 (at 80°C)

生成重合体の収率および元素分析値を示してある。表-4には、窒素および酸素気流中、常圧下および加圧下で製した生成重合体について示したものである。

水酸化ナトリウムの使用量を変えて製した生成重合体(表-2)の、水溶液から酢酸吸着の等温線を示したのが図-4である。横軸は酢酸水溶液平衡濃度Cの対数を、縦軸は生成重合体1gあたりの酢酸吸着量aの対数を表わしている。重合反応温度の如何にかかわらず、Freundlichの吸着等温式  $a = AP^{1/n}$  に従うが、溶質(酢酸)に関する定数n(直線の傾)は100°Cおよび125°Cで重合させた場合に他と異なる傾向を示している。つまり酢酸濃度如何によって、重合体の吸

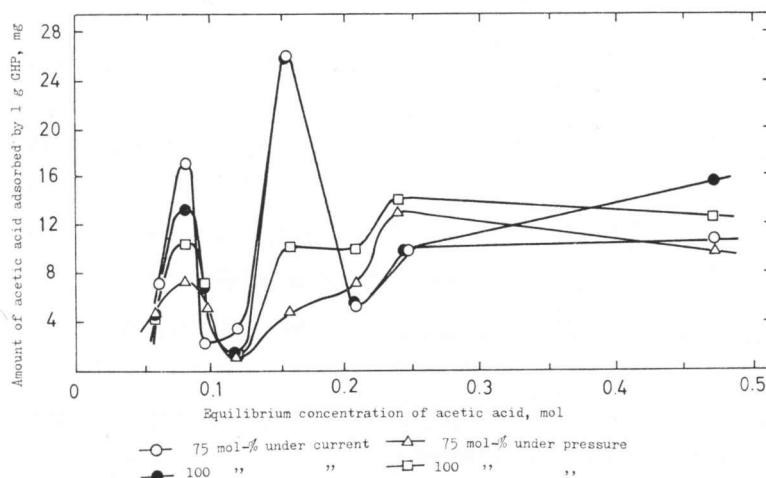


図-6 表-4掲載の生成重合体(窒素気流中で重合)による酢酸の吸着  
Fig. 6. Adsorption of Acetic Acid by the Polymers Tabulated in Table 4 (in Nitrogen Atmosphere), at 25°C

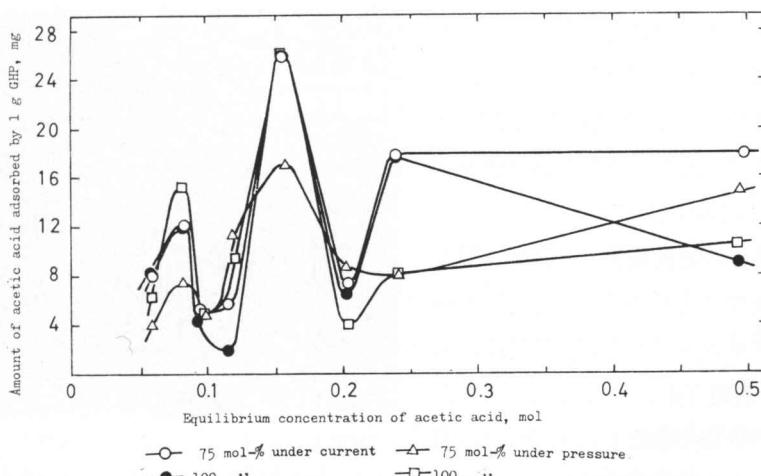


図-7 表-4掲載の生成重合体(酸素気流中で重合)による酢酸の吸着  
Fig. 7. Adsorption of Acetic Acid by the Polymers Tabulated in Table 4 (in Oxygen Atmosphere), at 25°C

表-5 エピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる重合反応生成物のメチレンブルー吸着能\*

Table 5. Adsorbabilities\* of the Polymers Obtained for Methylene Blue  
(単位: mgMB/g Polymer)

反応温度 Reaction temp (°C)	NaOH (mole-%)				
	50	75	100	125	150
65	—	—	5.8	—	—
70	—	—	5.6	—	—
75	—	—	5.0	—	—
80	5.6	4.7	4.7	5.2	2.9
85	—	—	4.6	—	—

雰囲気と圧 Atmosphere and Pressure	NaOH (mole-%)	
	75	100
$N_2$ { under current in autoclave	2.3	2.5
	2.3	2.3
$O_2$ { under current in autoclave	4.0	3.8
	3.3	2.9

\* 吸着能は生成ポリマー 1 g が吸着したメチレンブルーの mg 数であらわしている。

Adsorbability is indicating by mg of methylene blue adsorbed on the polymers obtained.

の一部がすでに報告している<sup>2)</sup>が、より詳細に調べた結果を表-5に示した。すなわち、常圧下での重合の場合、反応温度が低いほど生成重合体のメチレンブルー吸着能が強く、水酸化ナトリウムの使用量は 50~125 モル % の場合に良好な吸着能を示すことがわかる。窒素および酸素気流中加圧下で製した場合、生成重合体の吸着特性は酢酸の場合と同様に、常圧下で製したものより低いメチレンブルー吸着能を示している。

生成重合体の活性表面——試料を製した重合反応条件は実験の部に記載している。二重レプリカ法でつくった試料の、日立 HU-11D 型電子顕微鏡により、加速電圧 75 kV, 5,000 倍で撮影し、20,000 倍に引伸ばした写真を、写真 1 に示した。生成重合体が吸着能を有していることは前述のとおりであるが、その表面上に大きいもので

着能の傾向が異なるのである。

図-5 は、表-3 に記載の反応温度をかえた場合の生成重合体の酢酸吸着を示したものである。図から明らかなとおり、重合温度は低いほど生成重合体の酢酸吸着能が大である。

窒素および酸素雰囲気中で重合させた場合の生成重合体(表-4)の酢酸吸着を示したのが図-6 および 7 である。横軸には酢酸平衡濃度 c を、縦軸に重合体 1 gあたりの酢酸吸着量 a をとった。吸着等温線は段階型となり、ヒステリシスが見られる。その理由については明らかにできないが、吸着剤を製する目的には表-4 に示したような重合方法は不適当であることを示唆している。

重合反応条件による重合体のメチレンブルーに対する吸着特性については、著者

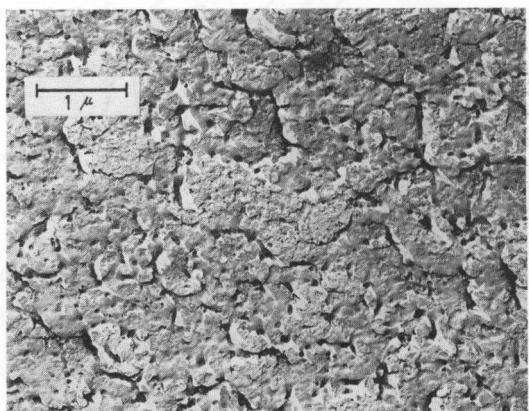


写真 1 エピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる塊状重合によって得られる生成重合体の電子顕微鏡写真

Photo 1. Surface of the Polymer Obtained by Electron Micrograph

500~600 Å, 小さいもので 150~200 Å 級の孔が、比較的規則的に散在しており、シリカゲル、アルミナにくらべてみても良好な吸着表面と言える。

**生成重合体のクロマトグラフへの応用**——カラム剤として用いた生成重合体の製法は実験の部に記載した。生成重合体 4.0 g を 1×15 cm 大のカラムに湿式充填し、石油ベンジンで抽出したホウレン草の色素を、このカラムに通し、10% のベンゼンを含む石油ベンジンおよび 5% のアセトンを含む石油ベンジン溶液で展開・溶離することによって、カロチンと葉緑素を分離できた。分離した色素は紫外線吸収スペクトルにより確認した。

### 実験の部

赤外線吸収スペクトルは島津 IR-27G 型により臭化カリウム錠剤法で、紫外線吸収スペクトルは島津・自記分光計 MPS-50 型により、ESR は日本電子 JES-P-10 ラジカルデテクターで、また微量元素分析は島津 UM-2 型で、ガスクロマトグラフは島津 GC-1C 型を使用した。

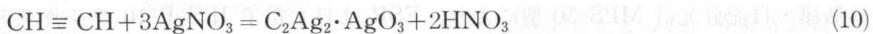
**試薬**——エピクロルヒドリンは和光一級品を脱水、蒸留して使用した。ESR 測定用には、和光一級品をアルカリで洗浄、水洗後脱水、窒素雰囲気中で蒸留したものを使用した。 $\beta$ -メチルエピクロルヒドリンは大日本インキ化学工業 KK の製品（純度 99.7%）をアルカリで洗浄、水洗後脱水、窒素雰囲気中で蒸留したものを用いた。水酸化ナトリウムは、ふつうの重合反応用には和光一級品を湿度 40% 以下の室内で手早く粉碎し、水分 0.5% のものを、ESR 測定用には和光特級品を窒素雰囲気ドライボックス中で微粉碎したものを使用した。カラムクロマトグラフ用の天然色素としては、北海道北見市近郊産のほうれん草を石油ベンジンで抽出したものを用いた。

**エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの重合反応における発生ガスの定性・定量分析**——500 mL 容丸底フラスコにエピクロルヒドリン 138.6 g (1.5 モル) と水酸化ナトリウム 60 g (100 モル %) をいれ、ソーダライム管・塩化カルシウム管を付した逆流冷却管を付し、電磁カキマゼ下に、80°C で反応させ、反応時間 150 分を経過し、反応系が気泡をさかんに発生しながら急激な反応を始め、逆流冷却器上端より爆発的に噴出したガスを予め用意したゴム風船に採り、ガスクロマトグラフ [カラム：シリカゲル (60/80 メッシュ) 2 m, 1.8 kg/cm<sup>2</sup> He, 120°C, 10 mm/min] で分析して、図-1 に示したガスクロマトグラムを得た。Rt 4.6 分の成分がアセチレンに相当することをポンベからのアセチレンで同定した。またこのガスを 3 m の活性炭カラム、20°C, 0.3 kg/cm<sup>2</sup> He, 10 mm/min の条件で分析して、図-1 の最初の成分が水素であることを確認した。

ついでエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウム各 1 モルを、80°C で反応させ、20, 50, 70, 100, 130 分経過時に、注射筒にビニール管を付した捕集器で、反応器内のガスを採取し、ガスクロマトグラフで分析したところ、前述のシリカゲルカラムではアセチレンのみを、活性炭カラムでは水素のみが、それぞれ定性的に確認された。

300 ml 容ガラス製オートクレーブ中、エピクロルヒドリン 37 g (0.4 モル) と 16 g の水酸化ナトリウム (0.4 モル) を、80°C で、酸素および窒素気流中で、激しい反応が起る直前までの時間反応させ、反応終了後放冷し、器内のガスをガスクロマトグラフで分析した結果、常圧下での反応の場合と同じように、アセチレンと水素の発生のみ確認された。

アセチレンと水素の発生量を定量すべく、各 1 モルのエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを 70°C で 150 分間反応させた。アセチレンの捕集には、反応器内の発生ガスを微量定量ポンプで 160 ml の 10% 硝酸銀水溶液を満たしたガスピペットに送って吸収させた。一方では反応器内に風船から窒素を補給し、フラスコ内の発生ガスのすべてがガスピペットに送られるよう留意した。発生ガスの吸収を終わった硝酸銀溶液を、チモールブルーを指示薬とし N/10 水酸化ナトリウムで滴定し、次式に従ってアセチレンを求めた。



この分析は Ross-Trumbull 法<sup>4)</sup> の指示薬をかえて行なったものである。

上記の反応系から発生するガスを、27°C, 750 mmHg で、ガスピュレットに捕集したところ 13 ml であった。これを標準状態に換算すると、11.6 ml に相当する。水素とあわせて発生するアセチレンは少量であり、アセチレンの水に対する溶解度からして、すべてビュレット内の水に溶けるものとして無視した。

$\beta$ -メチルエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応——反応条件および生成重合体について、表-1 に記載した。また 80°C で反応させて得られる生成重合体の IR スペクトルは図-2 に示したとおりである。

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウム反応系の ESR スペクトル——内径 2 mm の硬質ガラス試料管中に、エピクロルヒドリン 1.85 g、水酸化ナトリウム 0.8 g をいれ、70°C で 20 分反応させた後、液体窒素で急冷し、ESR スペクトルを求めた。その結果は図-3 に示したとおりである。

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応による生成重合体の酢酸吸着——各 0.25 g の生成重合体 (cf. 表-2, 3, 4) を N/2, N/4, N/8, N/16, N/32 および N/64 酢酸水溶液に浸漬してふりませ、3 時間を経過し吸着が平衡に達したのち、上澄液を 5 ml とり N/10 水酸化ナトリウムで滴定した。その結果は、図-4, 5, 6, 7 に記載のとおりである。

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応による生成重合体のメチレンブルー吸着——メチレンブルーの 10 ppm 水溶液の 25ないし 50 ml に生成重合体の所定量を浸漬し、時々ふりませながら平衡に達するまで放置し、メチレンブルーの末吸着量を光電光度法で求め吸着量を算出した。

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応による生成重合体をカラム剤とした天然色素のクロマトグラフ——カラム (1 cmφ × 15 cm) は、当モルのエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを 65°C で 10 時間反応させて得られた生成重合体 4.0 g を粉碎したもので用意した。

このカラムに、北見市郊外産のはうれん草の石油ベンジン抽出液を通し、10% のベンゼンを含む石油ベンジン、つづいて 5% のアセトンを含む石油ベンジン溶液で、展開・溶離を行なった。分離された色素二つは、カロチン  $\lambda_{\text{max}}^{\text{石油ベンジン}}$  447, 478 m $\mu$ 、葉緑素  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  663 m $\mu$  であって、可視部スペクトルで確認した。

**電子顕微鏡写真**——試料の調製は二重レプリカ法によった。日立 HU-11D 型により、加速電圧 75 kV、倍率 5,000 倍で写真をとり、20,000 倍に引伸ばした。写真は、写真 1 に示したとおりである。

### 結 語

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを反応させるさいに、アセチレンおよび水素の発生することを定量的に確認し、この反応系の ESR スペクトルおよび関連化合物  $\beta$ -メチルエピクロルヒドリンの同様な反応との差異を検討した結果から、この反応機構の推論を行なった。また生成重合体の合成反応条件と吸着性の関係を明らかにし、吸着剤の実用にまで及んだ。

本報告のおわりに、ESR スペクトルの測定と解析のお世話を載いた北海道大学工学部合成化学工学科の相馬紳吉教授、 $\beta$ -メチルエピクロルヒドリンを御恵与下さった大日本インキ化学工業株式会社の御厚意に深謝する。実験上協力を載いた北海道大学工学部合成化学工学科伊藤研究室の各位、本学学生の西村照美、坂平和博両君にもあわせて謝意を表する。

(本研究は、日本化学会・日本分析化学会両北海道支部室蘭地方大会(1969年8月5日)、および日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会(1970年8月30日、札幌)において講演したものを取りまとめたものである)

### 文 献

- 1) A. Zilkha and M. Weinstein: J. Appl. Polymer Sci., VI, Issue, No. 24, 643-650 (1962).
- 2) 伊藤・阿部: 北見工大研報, 1, No. 3, 19-27 (1965).
- 3) D. M. Simons and J. J. Verbanc: J. Polymer Sci., 44, 303 (1960).
- 4) 船久保英一: 有機化合物確認法(中巻), p. 531 (1955), 養賢堂(東京).