

p-Phenol Sulphonic Acid HCOH 樹脂の pH 滴定曲線の pH 7 附近における Break について

北 条 舒 正

HOJO Nobumasa : Some Factors to the Breaks near pH 7 in the pH Titration Curve
of p-Phenolsulphonic Acid HCOH Resin

(1956年10月1日受理)

緒 論

高分子物質特にイオン交換樹脂の pH 滴定曲線(以下 T C と略記する)を研究中 p-phenol sulphonic Acid, HCOH 樹脂¹⁾の T C 中 pH 7 以上で break の存在することが判つた。¹⁾ この樹脂中には強酸性基である SO₃H (pKa = 1~3) と弱酸性の OH (pKa = 10) のみしか存在しない。著者はこれについて先に次の如く推論した²⁾。即ち樹脂が製造される時に OH と SO₃H が種々の立体的位置をとり OH と OH, SO₃H と SO₃H, OH と SO₃H の間に何等かの作用がなされ解離の促進又は抑制がなされるために解離恒数の若干異なつた状態が存在する。従来フェノールスルホン酸樹脂の T C で pH 7 附近で break を示しているのは余りなく大部分は SO₃H より OH を表わす pH 10 にとんでる³⁾(Fig. 1 の B)。Gregor はフェノールスルホン酸樹脂の合成に際して加熱するこ

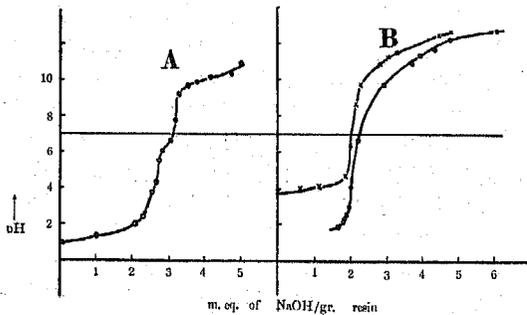
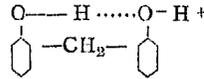


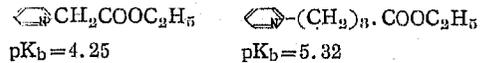
Fig. 1 pH Titration Curves of Phenolsulphonic Acid HCOH Resin

とにより酸化を受け新しい基が生成するものと考えたり (Fig. 1 の A)。Sprengling⁴⁾ はフェノール樹脂の中間体の T C を非水溶媒中で描いて次の如くオルトで互に結合しているフェノール核では OH 間に水素結合が生成して一方の OH の解離が促進され o-diphenyl methane の場合にオレイン酸とフェノールの中間程度になることを認め



ている。

フェノールスルホン酸樹脂の pH 7 附近の break について電子的效果によつて生成すると認めている報告がないが、Katchalsky⁵⁾ は 2-vinylpyridine と methacrylic acid よりなる両性高分子電解質の解離の変化を説明するために



上の二つの化合物のピリジン残基の解離恒数を測定してこれは COOC₂H₅ 基の Inductive Effect によるものでこれと同じ現象が高分子の時にも起るであろうと推論している。

前記の p-フェノールスルホン酸樹脂の T C 中 pH 7 附近の break についても一応以上の如く三つの理由が考えられる。即ち (1)熱硬化処理による新しい基の生成。(2)水素結合の生成。(3)電子的效果による OH の解離促進等である。本報ではこれらの各項について T C 測定結果より検討した。

実 験

実験 I p-phenolsulphonic acid の T C

同一ベンゼン核に OH と SO₃H が入ることによつてその解離に変化が起りそれがそのまま樹脂まで残るということも考えられるのでこの点を確かめるために先ずパラフェノールスルホン酸を合成した。25g のフェノールに 28g の濃硫酸を加え 90~100°C で 24 時間加熱スルホン化しこれを 150g の 20% NaCl 溶液中に注加して Na⁺ 塩を析出せしめる。取量 76 g これを温水で再結すると HO. C₆H₄SO₃Na. 2H₂O の柱一板状の無色透明な結晶を得る。これを 0.025M 溶液にして一定濃度の HCl 一定量を加え SO₃Na の一部を SO₃H として 0.23N の NaOH で常法⁶⁾に従つて連続法で T C を描くと Fig. 2 の

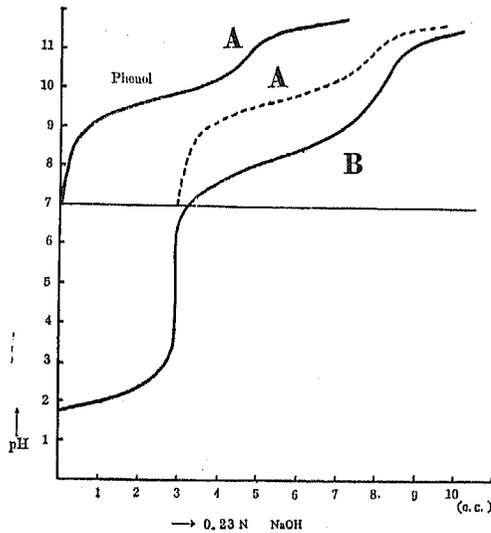


Fig. 2 pH Titration Curves of Phenol and p-Phenolsulphonic Acid.
A : Phenol, B : p-Phenolsulphonic Acid 0.025M solution 50cc.

如くなる。同一条件で求めたフェノールの場合と比較するとOHの解離がSO₃Hの存在によつて促進されていることが判る。これより樹脂中のbreakがSO₃HのためにOH解離促進効果によつて生ずるといふ考えも一応おこる。

実験 II p-phenolsulphonic acid HCOH 樹脂初期縮合物のTC熱硬化によつて新しい基が生成するものであれば熱硬化処理を全く行なわない初期縮合物をそのまま用いてTCを描くとpH7附近にはbreakが存在しない筈である。20gのパラフェノールスルホン酸ソーダ塩に水20cc, 5N HCl 18ccを加え加熱溶解しこれに30%ホルマリン12ccを添加して湯浴上で加熱ゲル化後直ちに冷却してHClで完全にH型となし充分水洗してそのまま室温で乾燥した。これを0.4g(水分18~20%)ずつとり1.00ccの三角フラスコに入れ図に示した様に0.1N NaOHを加え更に水を添加して内容を40ccとして室温で24時間時々振盪して後pHを測定してTCを不連続法⁹⁾で求める。結果をFig. 3の2に示す。この樹脂は非常に膨潤する。ここでは問題のbreakは認められない。一方樹脂の合成、乾燥を更に低温で行なうと面白い結果が得られた。即ちゲル化もなるべく低温で行いゲル化すると直ちに冷却して5°C以下の低温で乾燥し前と同様にTCを求めるとFig. 3の1の如くSO₃Hが全く現われず勿論モノマーの時の様にOHの解離促進も見られない。この理由は不明であるが短時間で乾燥中に昇温するとSO₃H

が現れることから樹脂化の途中にSO₃Hの変化が起つたり或は一定エネルギー以下でゲル化、乾燥を行なうとき不安定な状態が存在し一定の活性化エネルギーに達し

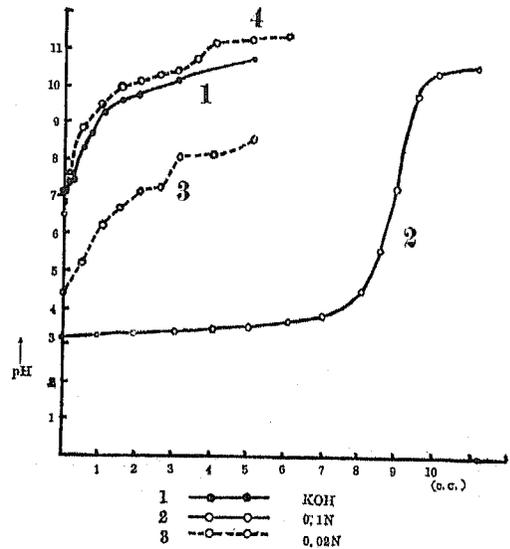


Fig. 3 pH Titration Curves of Initial condensates of p-Phenol sulphonic Acid HCOH Resin and Phenol Resin

1	—○—○—○—	KOH	0.1N
2	- -○- - -○- - -○-	KOH	0.02N
3	- -□- - -□- - -□-	KOH	0.02N
4	—○—○—○—	Phenol resin	0.32g

in the absence of KCl
in the presence of KCl

て始めて普通の樹脂の形になるのでないかと考えられる。この場合にSO₃HがHCOHで還元され更にSO₂の如きものになつた場合の例をみるとOHの解離は矢張り促進されている。pH7附近のbreakが小さいために認められないのでないかという点も考えられる。それ故次にpH7附近のみを拡大してTCを求めてみよう。前記の初期縮合物のTCの不必要な部分を除くためNaCl中に縮合物を浸してSO₃HをSO₃Naとして水洗し80°Cで2hr加熱乾燥して滴定間隔を小さくしてTCを描くとFig. 3の如くなる。0.4gの樹脂(水分20%)をとりアルカリとして0.02N KOHを用い更にKClを添加して0.5M KCl溶液として不連続法で24hr後pHを測定した。pHメーターは島津GU2を用いた。図よりpH7附近にbreakのあることが認められる。然しベンゼン核にはOHとSO₃Hが同量入っている上SO₃Hの方が加熱等の処理によつて壊れ易いことからOHの方が当然多く現われるべきであるのに実際はこれよりはるかに少ない。SO₃H基は大きい解離恒数を有して他の基による影響が少ないものと考えられる。こ

の理由として HCOH がこの様な基に直接作用して変化せしめるためか、又は樹脂中には非常に沢山の構造の異なつた部分が存在して OH の解離促進と同時に抑制効果があつてこれらが相殺する事も考えられる。(沢山の構造単位が検出されている例として(10)(11)(12)を参照) その外に樹脂化の際に $-\text{CH}_2-$ 結合が OH と SO_3H の中間に生成しこのために互にバラの位置にある二つの基の作用を切断する等が考えられる。

実験 III p-Nitrophenol 樹脂の T C

前の実験で OH と SO_3H の間に $-\text{CH}_2-$ が出来ることによつて SO_3H の電子論的な作用が OH に及ばなくなつたと一応考えると従来のイオン交換樹脂の T C 解釈が成り立つことになる。即ち樹脂の母体は何んであつてもその樹脂中の基の pK は大体一定範囲にあり 2~8 なら SO_3H , 4~5 なら COOH という風に考えられていた。然し電子論的に考えるとベンゼン核の面の上下には π 電子雲が連続して拡がっていて側鎖に $-\text{CH}_2-$ が結合することによつて二つの基の相互作用が漸たれる程大きい影響があるとは考えられない。この点を確かめるために SO_3H の代りに NO_2 を導入して検討した。即ちパラニトロフェノールを用いモノマーと樹脂について連続法を

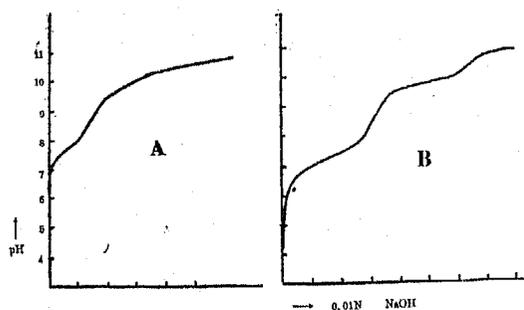


Fig. 4 pH Titration Curves of p-Nitrophenol (A) and p-Nitrophenol HCOH Resin (B)

それぞれ採用して T C を描いた結果を Fig. 4 に示す。A はモノマー、B は樹脂の場合である。モノマーの pKa は 7.81¹⁰⁾、A と B を比較すると break の位置が良く一致していることが判る。これより NO_2 の Inductive Effect が OH に作用してその解離が促進されこれが樹脂化されて NO_2 と OH の間に $-\text{CH}_2-$ の結合が出来ても妨げられないことが判る。ただその break は小さく滴定間隔を小さくしないと認め難いことはスルホン酸の場合と同様である。

実験 IV Phenol 樹脂の T C

最後に水素結合について検討する。フェノールスルホ

ン酸及びニトロフェノール樹脂の両方共 pH 7 附近に break の存在することを知つた。これはモノマーの時を比較しても OH の pKa の差は pH 単位で 1 以下であるので樹脂になつた場合にも差が少ない為と考えられる。若しこの両者の break が水素結合により生じるものであればバラの位置にある基の Inductive Effect よりこの水素結合生成の方が大きい効果を及ぼしていることになりオルトの位置のみしか空いていない両物質は同じ様な水素結合を形成して同じ程度のプロトンの放出をするであろう。又存在すると考えられる OH の一部しか break には現われぬのは水素結合が形成されるのに適した構造の割合が少ないためと考えると良くこの現象が理解される。これを確かめるために SO_3H , NO_2 の全く入っていないフェノールを HCl 触媒で樹脂化して Sprengling が非水溶媒中で得た様な H 結合によるプロトン放出の促進がこの場合に認められるか何うかを調べる。すなわちフェノール 20 g に水 20 cc, 5 N HCl 10 cc, ホルマリン 16 cc を加え加熱して得られた油状物を分離して温浴中で 20 時間加熱して得た餅状の物質をチップにして HCl 水で洗いこれを室温で乾燥して 0.4 g ずつ 100 cc の三角フラスコにとり 2 M KCl 10 cc, 0.02 N KOH を図の如く加え室温で時々振盪して 24 時間後に島津の pH メーター G U 2 型で pH を測定した。結果を Fig. 3 の 4 に示す。これにより pH 7 附近に break は認められずフェノールスルホン酸やニトロフェノール樹脂の場合とは明らかに区別される。すなわち水を溶媒として検討して来た本研究において得られた pH 7 附近の break は Sprengling の言っている水素結合によるものと直接関係がないことが判つた。

考 察

パラフェノールスルホン酸の OH の pKa がフェノールの pKa より小さいしその break の位置が pH 7 附近より始まるので問題の樹脂の break と大体一致するので SO_3H の OH に対する効果が樹脂に残っているものと考えられたが、初期縮合物についてはこの様な現象はみとめられないし pH 7 附近以上の break が樹脂を加熱すると出来易くその時に SO_3H 基の一部が壊れているのではないかとみられる現象¹³⁾から Gregor の言っている加熱酸化によるものが最も大きい要因と考えられる。OH, SO_3H 等の基同士の相互作用は T C に現われる効果は少ないが滴定間隔を小さくするとフェノールスルホン酸やニトロフェノール樹脂の場合に認められる。水素結合についてはこの場合には影響がない。

文 献

- (1) 北条・小山：信大纖維研報 2, 121 (1952)
- (2) 北条・鈴木： // 3, 149 (1953)
- (3) N. E. TOPP, K. W. PEPPER : J. Chem. Soc., 71, 3299 (1949)
- (4) H. P. GREGOR, J. I. BREGMAN : J. Am. Chem. Soc., 70, 2370 (1948)
- (5) G. R. SPRENGLING : J. Am. Chem. Soc., 76, 1190 (1954)
- (6) A. KATCHALSKY, I. R. MILLER. : J. Poly. Sci., 13, 57 (1954)
- (7) L. POUL, : Z. Angew. Chem., 9, 590 (1896)
- (8) 北 条：工化, 59, 631 (1956)
- (9) H. H. SZMONT, G. SULD, : J. Am. Chem. Soc., 78, 3400 (1956)
- (10) 瀬 戸：工化, 58, 378 (1955)
- (11) : 高分子展望第11集(高分子化学刊行会) (1954)
- (12) 瀬 戸：高分子, 5, 418 (1956)
- (13) 北 条：未発表

Summary

The breaks of curves were found near pH 7 in the pH titration curves of p-phenol sulphonic acid HCOH resins. Few people pointed out these breaks. Gregor thinks that these must be occurred by heating resins. Sprengling made a study of phenolic resins intermediates possibly present in these resins in non aqueous solvents.

The titration curves of various o-diphenylmethanes shows a very sharp breaks after addition of sufficient alkali to neutralize only one of the two hydroxyls and little or no indication of the other.

The first hydroxyl in the o-diphenylmethanes is hyperacid, lying about halfway between phenol and oleic acid in acidity.

The difference in acidity of the two hydroxyls in the o-diphenyl methanes must be due to the presence of an intramolecular hydrogen bond from one hydroxyl to the other, which increases the tendency of the second hydroxyl to lose its proton.

Katchalsky had made a study on the dissociation constants of polyampholytes consisting of methacrylic acid and vinylpyridine.

Increasing content of metacrylic acid increases the acidic ionization of the pyridinium groups, while increasing content of vinylpyridine decreases the acidic dissociation of the pyridinium groups.

This behavior is readily explained by the inductive influence of the neighboring groups. In order to determine whether the inductive influence is sufficient to cause changes in pK of the order of magnitude observed, ethyl esters of 2-pyridyl acetic and pyridyl butyric acids were prepared. The dissociation constants of the pyridyl groups were determined spectroscopically. It is indeed that neighboring ester groups markedly increases the acid dissociation of the pyridine residues by the same order of magnitude as observed for the polyampholyte molecules.

The results of the pH titration tests for the compounds, p-phenol sulphonic acid, p-phenol sulphonic acid HCOH resin initial condensates which were made under various conditions, p-nitrophenol, p-nitro phenol HCOH resin, novolac intermediate, are briefly summarized as follows.

1. The titration curve of p-phenolsulphonic acid shows that the pK of this compound is about 8.5.
2. pH titration curve of p-phenolsulphonic acid HCOH initial condensate shows no break near pH 7. The resin which is condensed and dried under low temperature shows no SO_3H break in curve.
3. The $-\text{CH}_2-$ linkage in p-nitro Phenol resin does not disturb the inductive effect between NO_2 and OH hydrogen bond formation in novolac intermediate mixtures was not observed in aqueous solvent.

The breaks in the titration curves of p-phenolsulphonic acid HCOH resin must be occurred by curing the resin and SO_3H affects the degree of dissociation of OH to a certain extent even in resins.