

P-フェノールスルホン酸フォルムアルデヒド樹脂のpH滴定曲線に就いて

北条 舒正*・鈴木 彰

Nobumasa Hozyo and Akira Suzuki: The pH Titration Curves of p-Phenol Sulphonic Acid-Formaldehyde Resin

(1953年9月15日受理)

緒言

著者の一人北条は1951年以来pH滴定曲線をイオン交換樹脂の構造研究に利用せんとして実験を行い、各種のイオン交換樹脂の曲線を描いた。

この際オルガチットA(パラフェノールスルホン酸フォルムアルデヒド樹脂)のpH滴定曲線においてpHが7以上の曲線部にbreakの存在する事を認めた⁽¹⁾この曲線のbreakはフェノールの一OHによるものと考えた。その後の実験からpH=7以上の曲線におけるbreakは唯一ヶ所のみではないことが判つた。このpHが7以上の部分におけるbreakが樹脂の構造と何らかの関係があるのではないかと考えるに至つたのでこのP-フェノールスルホン酸フォルムアルデヒド樹脂のpH滴定曲線の再検討を行つた。

これにより樹脂の構造、交換基の結合状態の考察に何らかの示唆を得んとするものである。

実験の部

(1) P-フェノールスルホン酸の合成

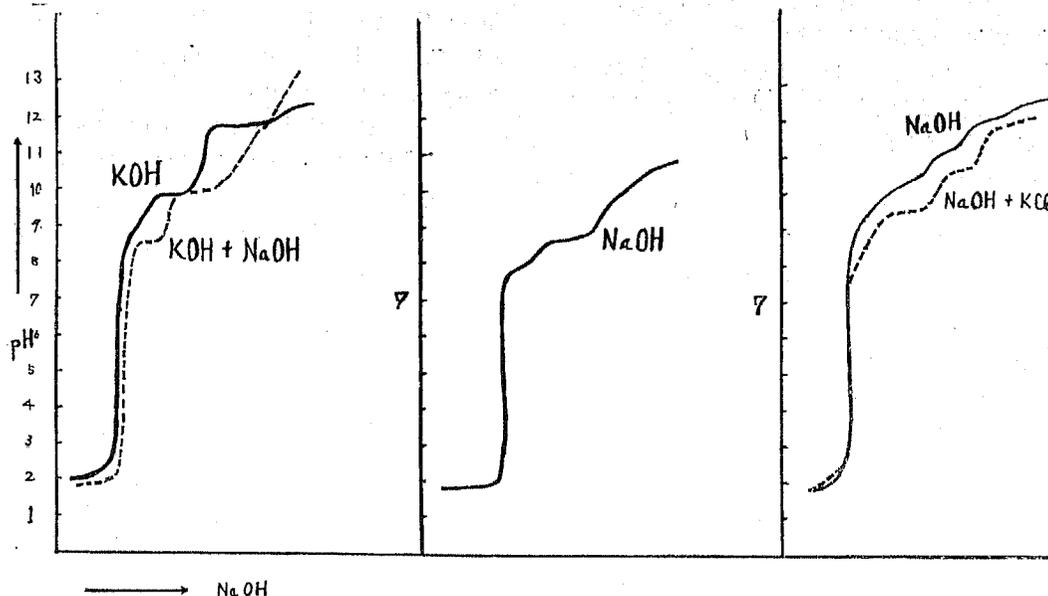
この化合物の合成は出来るだけparaの化合物のみが純粋に得られる反応条件を取り入れて行つた。⁽²⁾⁽³⁾

フォルムアルデヒドとの縮合反応はオルガチットAの製造条件⁽⁴⁾に従つた。

(2) pH滴定曲線

これは前報⁽¹⁾の方法を採用した。この際中性塩として塩化カリウムを、アルカリとしてKOH, NaOH及びこれらの混合物を用いた。

pH滴定曲線の描き方には連続法と不連続法との二方法があるがpH=7以上における曲線変化を求めんとす



* 信州大学繊維学部繊維化学教室高分子化学研究室

るので後者によるのが有利であるから⁽⁴⁾これに従った。

実験結果及び考察

何れの場合も pH 2~3 附近の $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に相当する部分は同型の曲線となつて居り pH = 7 以上の曲線には大体 2ヶ所に break の存在する事が認められる。これは中性塩が存在する場合に一層顕著となる。pH の低い $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に相当する部分は問題ないが、pH = 7 以上に於いて break の現れるのは、この附近に相当する解離恒数を有する基が存在する事を示している。

然し乍ら存在すると考えられる解離基は $-\text{SO}_3\text{H}$ と $-\text{OH}$ の両基以外にないので単にこれだけでは二つ以上の break を説明することは困難である。これ迄の実験では pH = 7 以上に break が二つある事が明らかにされたが、これより更に高い所にも break の存在する可能性はあるものと考えられる。

この break に関して著者は次の如き推論を下した。

若し実存する解離基が $-\text{OH}$ 、と $-\text{SO}_3\text{H}$ 基のみであるとすれば樹脂が製造される際にこれら二つの基の立体的位置の種々異つた状態が出来て OH と OH 間、 SO_3H と SO_3H 間又 OH と SO_3H 間等に何等かの作用がなされ、此等の解離の促進又抑制がなされるために解離恒数の若干異つた状態になつていてそれぞれに相当した break が現れるのではないかと思われる。この際に大きい影響を与えるのはそれに隣接した基であり、これは又その距離に関する事は勿論である。

猶この break の大きさは二つ共極端に差のない所からこの様な立体構造を有する部分が大体同程度の割合に存在しているものと考えられる。

結 論

p-フェノールスルホン酸フォルムアルデヒド樹脂の pH 滴定曲線に於いて pH が 7 以上の部分に少くとも二つの break が存在する。これは解離恒数のそれぞれ異つた基が存在するものと考えられる。

この様な変化は存在する $-\text{OH}$ と $-\text{SO}_3\text{H}$ 基がある特別な立体構造をとる時に相互の解離に影響を及ぼしているのではないかと思われる。

この様な作用はこれ等影響を与えている基の距離に依り大きく変化するものと思われる。

文 献

- (1) 北条, 小山: 信大繊維学部研究報告第二号
- (2) BAUMANN: Ber 11 1908 (1878)
- (3) 山口著: 実験有機化学
- (4) 小田, 清水: イオン交換樹脂
- (5) 北条, 鈴木: 日本化学会第六年会講演

Summary

It was found that there were two or more breaks in the pH titration curves of p-Phenolsulphonic acid formaldehyde resin. From this phenomenon, we can deduce that the degree of dissociation of the ionizable group in the ion exchange resin will be effected by the neighboring ionizable groups, and this effect will vary with the distance between two groups and other factors.

(Laboratory of High Polymer, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)