

高分子物質のPHの滴定曲線に就いて

北條 舒正* 小山 金路*

(昭和27年9月5日受理)

Nobumasa HÖJYO, Kanemichi KOYAMA. PH TITRATION CURVE OF HIGH POLYMERS

諸 言

高分子化合物は一般の有機溶剤に難溶又は不溶性であり、或は結晶として取り出す事も困難であるので一部の物質を除けばそれ等の構造を簡単に決定する事が困難である。

イオン交換性樹脂に於いては樹脂の母体をなしている部分の構造や結合状態は耐水性、耐酸性、耐アルカリ性及び機械的強度等に関係を有し、その他化学的性質には樹脂中に含まれている交換性の基 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 等の種類、数、結合状態、隣接基の相互作用等が重要な影響を興えるものと考えられる。高分子物質の中でも纖維素、蛋白質及び或る種の合成樹脂に於いては色々の化合作用で分子を切断し、或は特殊の化学反応を応用してこれらの活性基の定性及び数の決定等も可能である。然るに他の合成樹脂に於いては複雑な三次元の網目構造を有し耐化学薬品性が大きく、以上の如き方法では研究出来ない場合が多い。

化合物中に含まれている酸性基、塩基性基は特有の解離恒数を有している。それ故その物質のPH滴定曲線を描く事により活性基の定性を行う事が可能である。一方イオン交換性樹脂に於いても低分子の場合に於けると同様に次式が成立すると考えられる。

$$\text{PH} = \text{PK} + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \text{①} \dots\dots\dots [1]$$

それ故イオン交換樹脂についてもPH滴定曲線を描く事より、交換能力の測定や活性基の定性も可能と考えられる。

然し単に NaOH 、 HCl のみでPH-滴定曲線を描くのみで、これらの活性基を確認する事が困難である。著者は従来アミノ酸、蛋白質、酸、アルカリ等について行われた方法を検討し合成樹脂に適した方法を見出し、更にこの方法を用いて各種の天然及び合成高分子物質の活性基の決定及びその結合状態を知らんとする目的で研究を始めた。この方法としては NaOH 、 HCl のみを用いてPH滴定曲線を描くだけでなく、中性塩、 HCOH 、アルコール、アセトン等を加えて曲線の変動を調べ、更に他の化学的変化を興えて確認する方法、解離恒数を測定する方法、Vant Hoffの式を用いてイオン化エネルギーを計算し、その値より判断する方法等がある。(第2式参照)

$$\Delta H = RT^2 \frac{\partial \ln K}{\partial T} = -2.303RT^2 \frac{\partial \text{PK}}{\partial T} \dots\dots\dots [2]$$

本報に於いてはこれ等の予備実験として行つた結果について報告せんとするものである。

即ち芳香族カルボン酸である安息香酸、サルチル酸、アミノ酸としてグルタミン酸、高分子化合物として $-\text{COOH}$ 型のフルフラール樹脂、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 型のオルガチットA等について、PH滴定曲線を描き、中性塩、 HCOH 等による影響について比較検討した。

実 験 の 部

実 験 1

合成樹脂についての実験を行う前にこれと比較の意味でサルチル酸、安息香酸、グルタミン酸ソー

* 信州大学繊維学部繊維化学教室

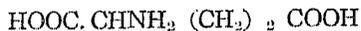
グを用いて実験を行った。



Benzoic acid



Salicylic Acid



Glutamic acid

即ち、1g宛30ヶを100mlの三角フラスコに取り、その中10ヶには 1N-NaOH、次の10ヶには 1N-NaOH+0.5Mol KCl、最後の10ヶには 1N NaOH+20%HCOH 溶液を図表に示した様に加え、時々振盪して平衡に達せしめた後(7日後②) PH meter にてPHを測定した。一方PH値の低い部分には 1N HCl, 1N HCl+0.5MolKCl, 1N HCl+20%HCOH を同様に加え平衡後(100時間後③) PHを測定した。PH測定にはガラス電極と Cd 電極を併用して精確を期した。

Fig 1

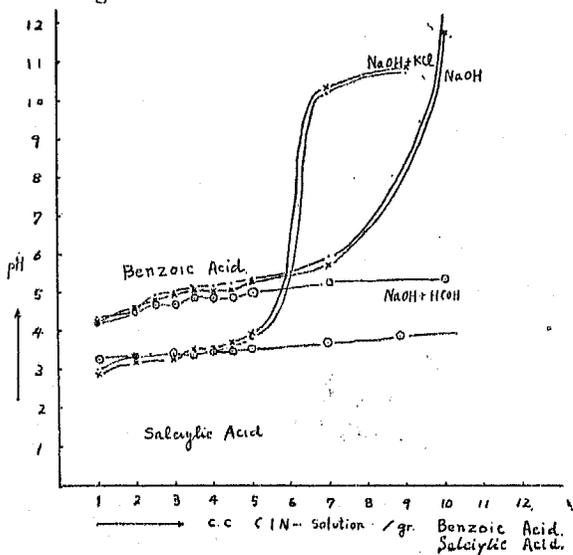


Fig 2

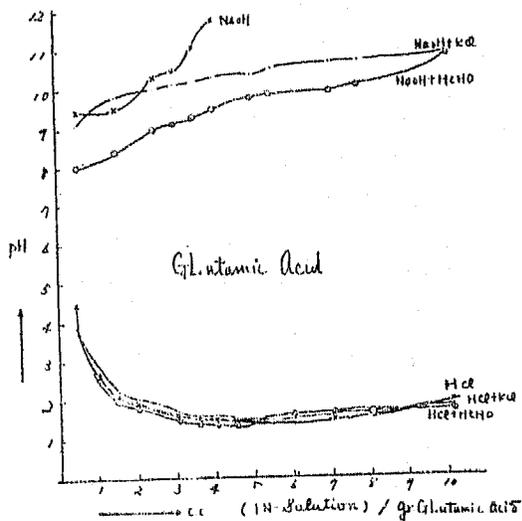
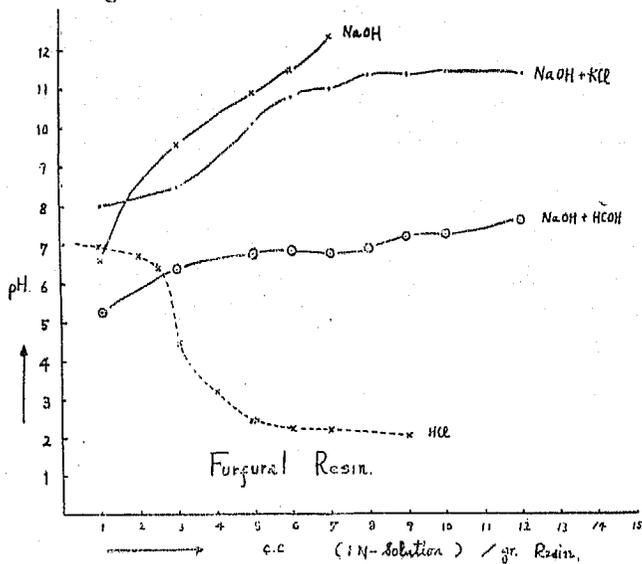


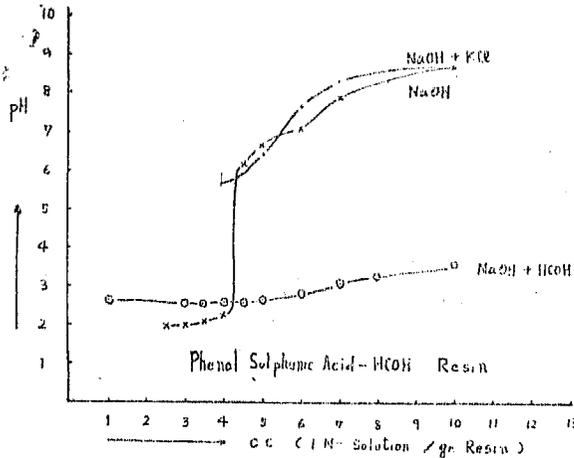
Fig 3



実験 2

イオン交換性樹脂としてCOOH基④を有すると考えられている Furfural Resin と -SO₃H 基を有するオルガチットAを用いた。(何れも当研究室にて合成した。)これ等をH型及びNa型にして1g宛取り、実験1の場合と同様に行い平衡後PHを測定した。

Fig 4



実験結果及び考察

〔1〕 NaOH 曲線

Fig. 1のサルチル酸のNaOH曲線に於いてはPH3.2—3.6及びPH10.3—11にPK₁ (COOH), PK₂ (OH) に相当する点が見られる。安息香酸の場合ではPH4.6—4.7にPKがある、此等を次一表の値と比較すると、サルチル酸のPK₁ 2.97 PK₂ 13.44, 安息香酸は4.18と絶対値が可成り異つている。然し後者ではOHに相当する曲線は存在していない。

Fig2. グルタミン酸ではPH9.4, 及びHCl曲線の方でPH1.8—2.0にPK₁, PK₂に相当する部分が存在する。表中の値からPK₁ 2.19, PK₂ 9.67で此等は割に近い値が出ている。

PK₂に相当する部分には取り得なかつた。

一方樹脂については Fig 3のフルフラール樹脂ではPH10附近とHCl曲線ではPH7附近と2.0—2.2の間にある。之は-COOHに相当する部分がPH2.0—2.2とするとPH7とPH10に相当する部分は他の酸性基の存在が考えられる。(この際には塩基性の基は存在しない。②④⑤)

Fig4のオルガチットAではPH1.9—2.0と8.4附近に活性基が存在していて、これ等はその反応よりして-SO₃Hと-OHであろうと思われる。

以上要するにNaOH, HCl曲線に於いてはPHメーターの精度にも関係するが、絶対値を信じる事は困難であつて、その物質の合成過程及び分解生成物より考えられる活性基や元素分析の結果を参考にすると共に緒言で述べた如き方法を併用しなければならない。

次に以上の値と比較の爲に参考となる各基の解離恒数及び解離指数を表示すると次の如くである。

第一表

物質	温度	解離恒数	解離指数
安息香酸	25°C	6.67×10^{-5}	4.18
O-サルチル酸	第一段	1.06×10^{-3}	2.97
	第二段	3.6×10^{-13}	13.44
m-サルチル酸	第一段	8.7×10^{-5}	4.06
	第二段	1.0×10^{-10}	10.00
P-サルチル酸	第一段	3.3×10^{-5}	4.48
	第二段	4.0×10^{-10}	9.40
H ₂ SO ₄	第二段	3.2×10^{-2}	1.50
H ₂ SO ₃	第一段	1.7×10^{-2}	1.77
	第二段	1.0×10^{-7}	7.00
グルタミン酸	第一段		2.19
	第二段		4.25
	第三段		9.67

〔2〕 NaOH+KCl 曲線

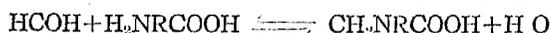
この曲線は安息香酸、サルチル酸に於いてはNaOH曲線と近接し明瞭な差異を認め難かつた。一方グルタミン酸、フルフラール樹脂、オルガチットAに於いてはNaOH曲線よりPHの変動はゆるやかになる事を認めた。

これは多くの物質(低分子物質, 高分子物質及び両性物質⑥)に就いて認められた事実と一致する。

[3] NaOH+HCOH 曲 線

NaOH+HCOH 曲線は以上の例では何れもその PH の変化が最も少い。これに反して HCl+HCOH 曲線では HCOH の存在による影響が NaOH+HCOH の場合の如く認められない。

グルタミン酸の如きアミノ酸では分子中の $-NH_2$ に HCOH が結合して $CH_2=N-$ なる Methylene-imino 基を形成し, このために $-COOH$ の解離が促進せられたものと考えられた。



一方両性イオン説によればこれは寧ろ $-NH_2$ の解離減退によるものと考えられる。即ち HCOH の添加によつて $-NH_2$ は PH 7—8 以下にて始めて解離する、それ故アミノ酸にアルカリを加えた時に起る OH の消滅は基による中和でなく $-NH_2$ の解離減退による。

然しこれでは $-NH_2$ を有していない場合の変化は説明出来ず、 $-COOH$ に対し解離を促進する様な働を HCOH がなすものと考えられる。これに就いては充分検討する事が必要である。

総 括

イオン交換樹脂及びそれと同様な活性基を有している化合物に就いて PH 滴定曲線を描き更に中性塩 HCOH の存在による影響に関して比較検討した。これから高分子物質中の活性基の定性を試みた。

各物質にはそれぞれ特有の曲線が得られ、中性塩、HCOH の存在により変動する。

本研究に協力して頂いた、鈴木彰氏並びに武重まさ子女史に感謝の意を表します。

文 献

- ① Robert KUNIN, Robert J. MYERS : ION EXCHANGE RESINS
- ② 北條 舒正, 小寺 正子 : 工化・55 792 (1952)
- ③ WAGNER, LONG : Jour, Physical Colloidal Chemistry 55 1512 (1951)
- ④ 北條 舒正, 小寺 正子 : 工化誌 55 735 (1952)
- ⑤ 北條 舒正, 小寺 正子 : 工学誌 55 733 (1952)
- ⑥ Landolt-Börnstein-Roth : Physikalische-Chemische Tabellen Erg. Bd. 2 (1931)

Summary

Various synthetic resins have been studied and their properties have been compared with the compounds which have the same acidic or basic groups. Titration curves are given for those compounds in the presence and absence of added simple electrolyte and HCOH.

Added salt lowers the titration curve on the basic side. HCOH greatly lowers the titration curve only on the basic side.

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