第2表 a および n' の値

樹 脂	染 料	時間(日)	$a \times 10^3$	n'
Amberlite IRA400(RCI)	Acid Violet	15	3.2	0.10
Amberlite IRA411(RCI)	"	16	82	0.19

付 記： この研究は保土谷化学工業株式会社研究所において行なったものである。この研究にあたり、種々ご援助をいただいた佐藤久之博士、鈴木三男博士、および熱心に助力された西村正栄理学士に対してお礼申し上げる。

文 献

- 1) 芦田：高化，16，741(1959)
- 2) Rohm & Haas Co., "Amber-Hi-Lites" No. 20 (1953)
- 3) 本田：“イオン交換”（南江堂）(a)40, (b)49

Studies on the Ion Exchangers

XIII. Ion Exchange Reaction of Anion Exchange Resins with an Acidic Dye

By Kaneyoshi Ashida

The rate and equilibrium of ion exchange between anion exchange resins and an acidic dye, e.g., acid violet, are investigated. Results obtained are shown as follows; (a) $\log E$ is in the linear relation with $\log P$, where E is the amount of ion exchange and P is the diameter of resin particle. (b) $\log E$ increases with the elapse of time, and this phenomena indicate ion exchange reaction in the resin phase. (c) The rate of ion exchange follows to the equation

$$E = kt^n$$

where E , t , k and n are amount of ion exchange, reaction time, and constants respectively. (d) The rate of ion exchange is influenced by the reaction temperature. (e) Amount of ion exchange of anion exchange resin with an acidic dye in alcoholic solution is very small. (f) Ion exchange equilibrium between ion exchange resin and acid violet is represented by Freundlich type of absorption isotherm.

第14報 スルホン化フェノールとホルムアルデヒドとの酸接触重縮合反応における脱スルホン酸基反応

(1959年7月21日受理)

芦田包義

要 旨 スルホン化フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の生成過程における脱スルホン酸基反応の諸原因について研究を行なった。すなわち、*o*-または *p*-フェノールスルホン酸、あるいはスルホン化フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を塩酸、ホルムアルデヒドの酸性水溶液、2,6-ジメチロール *p*-クレゾールの酸性水溶液などとそれぞれ種々の条件で反応させた。その結果、脱スルホン酸基反応は (a) 酸接触加水分解反応と (b) メチロールカチオンおよび種々のメチレンカチオンによるカチオノイド置換反応とによって起り、特に後者の反応が脱スルホン酸基反応の主因であることを見出した。

1. 緒 言

フェノールのスルホン化物（スルホン化フェノール；*p*-フェノールスルホン酸のみならず *o*-フェノールスルホン酸も若干含まれている，PS と略記）とホルムアルデヒドとの重縮合物（PS 樹脂と略記）の合成方法を大別すると酸性重縮合法とアルカリ性重縮合法とに分けられ、両法の得失を既往の文献に基いて整理すると第1表のごとくなる。

すなわち、酸性重縮合法ではスルホン酸基の離脱が大

第1表 酸性重縮合法とアルカリ性重縮合法との比較

項 目	酸性重縮合法	アルカリ性重縮合法
スルホン酸基の離脱	大	小
交換容量 (meq/g)	小	やや大
膨潤容積 (cc/g)	小	大
実用交換能力 (meq/cc)	小	小
樹脂生成速度	大	小
硬化温度	低くて良い	高温を要す
原料費	廉価	やや高価
工 程	簡単	やや複雑

きいたために実用交換能力(単位容積あたりの交換容量 meq/cc をこのように定義する)の小さい樹脂となり、これに対してアルカリ性重縮合法ではスルホン酸基の離脱量はやや少ないけれども、得られた樹脂の膨潤容積が大きいためにその実用交換能力はやはり小さくなってしまふ。このように従来方法によれば酸性、アルカリ性、いずれの方法によっても実用交換能力の小さい樹脂しか得られていないが、第1表に見るように、酸性重縮合法は工業的有利な諸条件を備えており、その上膨潤容積の小さい樹脂が得られるという特徴があるから、従来この方法の致命的欠点と考えられているスルホン酸基の離脱の多いことを改良することができれば、実用交換能力の大きい樹脂を工業的に製造することができるであろうと考えられる。そのため、まずスルホン酸基の離脱する原因について考察した。

2. スルホン酸基の酸接触加水分解反応

スルホン酸基が加水分解すること、およびその反応がヒドロニウムイオンによって促進されることは知られており¹⁾、その機構は(1)式のごとくであろうと考えられる。

そこでまず o- または p-フェノールスルホン酸をモデル物質として種々の酸濃度または温度におけるスルホン酸基の離脱反応を試みて 第2~3 表の結果を得た。スルホン酸基の離脱量は EDTA 試薬による硫酸根の間接定量法²⁾によって求めた。

第2表 0.1N HCl 中におけるフェノールスルホン酸の加水分解率*

No.	o-スルホン酸	p-スルホン酸
1	$7.96 \times 10^{-3}\%$	0%
2	10.6 "	"
平均	9.28 "	"

* Obermiller の方法²⁾によって精製した o- または p-フェノールスルホン酸ナトリウムの 0.1 mol に 0.1N HCl を加えて全容を 100 cc として 100°C で1時間加熱。

第3表 0.6N HCl 中における p-フェノールスルホン酸の加水分解率**

No.	反応時間 (hr)	加水分解率
1	1/6	$2.75 \times 10^{-2}\%$
2	0.5	4.12 "
3	1.0	"

** Hoffmann の方法³⁾によって合成した p-フェノールスルホン酸アンモン 0.1 mol に 0.597N HCl を加えて全容を 100 cc として 100°C で加熱した。

その結果、p-フェノールスルホン酸は o-フェノールスルホン酸に比べて安定であって酸接触脱スルホン酸基反応が起りにくいことを知った。一方、o- および p-フェノールスルホン酸の混合物(PS)から合成された樹脂の酸接触脱スルホン酸基反応は第1図のごとくであって、

第1図 スルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂の酸接触加水分解反応

0.01N HCl の中で 1~2% のスルホン酸基の離脱が起る。しかしながらこの離脱量を PS 樹脂生成の際の脱スルホン酸基量に比べてみるときわめて小さい値であることに気づくのである。すなわち、PS 樹脂の構造を

(ただし m, n はそれぞれ正の整数)と仮定すると 2.48 meq/gHR の交換容量の樹脂はその生成過程において 70% のスルホン酸基が失われたことになる。

したがって、酸の存在が PS 樹脂の生成過程における脱スルホン酸基反応の主要原因であるとはどうい考えられない。ひるがえって脱スルホン酸基反応の機構を考察すると、これは一般に(2)式に示すようなカチオノイド置換反応であると考えることができる。ただし X^+ は任意のカチオンである。

しかるに X^+ が H_3O^+ のときの脱スルホン酸基反応は前節で述べたように小さいから、PS 樹脂生成過程における著しいスルホン酸基の離脱は他種のカチオンによるカチオノイド置換反応に起因していることが予想され

る。そのため後記のような種々のカチオンとスルホン酸基との反応を精査した。

3. スルホン酸基とカルボニウムカチオンとの反応

酸性重縮合反応による PS 樹脂の生成過程において生ずると考えられるカルボニウムカチオンとしては次のようなものがある。

すなわち (3) 式におけるメチロールカチオン, (4) 式および (5) 式におけるメチレンカチオンがそれぞれである。いうまでもなく, これらのカチオンは樹脂生成反応にあずかるカチオンであって, それぞれのカチオンを単独に選り出してスルホン酸基と反応させるわけにはいかない。そのため, モデル物質によってこれらの反応を観察することとした。

3.1 メチロールカチオンとスルホン酸基との反応

メチロールカチオンの生成体としては酸性ホルマリン液を用い, スルホン酸基を有する化合物としては PS 樹脂を用いた。フェノールスルホン酸はホルムアルデヒドと反応する際にメチレンカチオンを同時に生成するので用いることができない。

掲題の反応を行なうには所定量の塩酸とホルムアルデヒドを含む水溶液 500 cc をフラスコに入れ, 還流冷却器をつけて所定温度に加熱し, これに樹脂 3.00 g を投入して反応を開始させ, 経時的に一定液量を採取して遊離した硫酸を EDTA 試薬で定量した。使用した樹脂は Amberlite IR 120 (4.46 meq/g_{HR}, 水分 31.9%), Diaion BK (3.05 meq/g_{HR}, 水分 36.5%) 試製メチレンスルホン酸型樹脂 (2.46 meq/g_{HR}) および試製スルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂 (3.49 meq/g_{HR}, 水分 57.3%) である。

第2図 スルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂に対する酸性ホルマリン液の作用
(図中の数字は Normality を示す)

第3図 各種のスルホン酸型樹脂に対する酸性ホルマリン液の作用
(1N-HCl, 1N-CH₂O, 100°C)

第2図は試製 PS 樹脂を使用して HCl/CH₂O の濃度比を種々に変化させた場合, ならびに温度を変化させた場合の結果であって, 塩酸およびホルムアルデヒドの多いほど, また温度の高いほどスルホン酸基の離脱量は多くなっている。

第3図はいろいろなカチオン交換樹脂のスルホン酸基とメチロールカチオンとの反応性を比較したもので, 次ページに示すように I, II, III の順序でスルホン酸基離脱量が大きくなることを示している。

すでに述べたように、脱スルホン酸基反応をカチオノイド置換反応と考えれば C-S 結合の炭素原子の電荷密度の大きいほどその反応は起りやすくなるはずであって、実験事実はこちらを裏づけるものである。

なおスチロールスルホン酸型樹脂のスルホン酸基はきわめて安定であると考えられているが、メチロールカチオンによって離脱することは興味ある事実といわなければならない。

3.2 メチレンカチオンとスルホン酸基との反応

メチレンカチオンの生成源として 2,6-ジメチロール、p-クレゾール (DMPC と略記) の酸性溶液を用いてモデル物質たる p-フェノールスルホン酸との脱スルホン酸基反応を調べた。

DMPC は酸のプロトンと反応してメチレンカチオンを生じ、第 6 式で示すような平衡関係にあるはずであるから、このカチオンがもし第 8 式に示すようなカチオノイド置換反応をすれば、当然硫酸を生成するはずであるから、この硫酸根を測定すればメチレンカチオンによる脱スルホン基反応が証明されるわけである。

なお、前記のメチレンカチオンは一方ではフェノールスルホン酸と第 7 式のように反応してノボラック型樹脂

を生成すると思われるが、前記の脱スルホン酸基反応を定性的に確かめる妨げとはならないはずである。

実験にあたり、DMPC は Ullmann⁵⁾ の方法によって合成し、p-フェノールスルホン酸ソーダは Obermiller の方法²⁾ によって精製し、それぞれを 0.01 モル 秤取し、500 cc の水に溶解してから所定量の塩酸を加えて反応を開始して経時的に硫酸根を EDTA 試薬で定量した。

第 4 図には温度の影響を、第 5 図には酸濃度の影響を示した。

これらの実験結果から明らかなように、メチレンカチオンによる脱スルホン酸基反応は反応温度の高いほど、また酸濃度の大きいほど著しい。

第 4 図 p-フェノールスルホン酸と 2,6-ジメチロール p-クレゾールとの反応 (温度の影響)

第5図 p-フェノールスルホン酸と2,6-ジメチロール p-クレゾールとの反応(酸濃度の影響)

3. 結 論

フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとを酸性触媒の存在で重縮合させる場合のスルホン酸基の離脱原因としてはヒドロニウムイオンによるスルホン酸基のカチオノイド置換反応よりも、メチロールカチオン、メチレンカチオンなどのような各種カルボニウムカチオンによるカチオノイド置換反応の寄与が大きく、またこのようなカルボニウムカチオンの中で、特にエントロピー因子の大きいメチロールカチオン、および低分子メチレンカチオンがスルホン酸基離脱に重要な役割を演ずることが明らかとなった。したがってスルホン酸基の離脱をさせて樹脂化するためには特に反応の初期にホルムアルデヒドおよび酸の濃度を小さくするような条件が望ましいと考えられるけれども、それに伴って重縮合反応が非常に遅

くなるという難点がある。

そこで著者は希釈系で初期反応を開始したのち共沸の原理を応用することによって水を留去して反応系を濃縮することを企て、すでに報告⁶⁾したように、この方法を共沸懸濁重縮合法と名付けた。この方法によればスルホン酸基の離脱を防止しつつ初期反応を進めることができ、しかも、反応系は低温で能率良く濃縮されて重縮合反応が促進されるばかりでなく、過剰のホルムアルデヒドも同時に留去されるので、硬化反応過程における脱スルホン酸基反応もまた防止することができ、その上小球状の樹脂を取得することができるという好ましい結果を得た。

付 記： この研究は、かつて保土ヶ谷化学工業株式会社研究所において行なったものであって、その当時絶えず激励ご援助を与えられた 社長 吉田一郎氏、元研究所長 比奈地忠平氏（現在鋼管化学 KK）、元無機部長 清原梓三氏、元本社調査室長 高木外次博士（現在山形大学教授）ならびに本研究に助力された 横山弥八、西村正榮、の両氏に対して厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) Suter, C.M.: (a) "Organic Reactions", 3, 141, (b) "The Chemistry of Sulfur" (John Wiley & Sons, Inc.) 387 (1948)
- 2) Obermiller, J.: *J. Prakt. Chem.*, [2], 84, 459 (1911)
- 3) Hoffmann, K.A. and Biesalski, E.: *Ber.*, 45, 1394 (1912)
- 4) Munger, J.R. et al: *Anal. Chem.*, 22, 1455 (1950)
- 5) Ullmann and Britter: *Ber.*, 42, 2539 (1909)
- 6) 芦田：高化, 11, 164 (1954); 高分子, 8, 334 (1959)

Studies on the Ion Exchangers

XIV. The Desulfonation of Sulfonated Phenol Formaldehyde Resin in Acid Catalysed Polycondensation

By Kaneyoshi Ashida*

The causes of desulfonation in the course of sulfonated phenol-formaldehyde resin formation are investigated. Model experiments were examined by use of o- or p- phenol sulfonic acid, sulfonated phenol formaldehyde resin etc. with hydrochloric acid, acidic solution of formaldehyde or acidic solution of 2,6-dimethylol p- cresol respectively. Consequently it was found that the desulfonation reaction took place by both (a) acid-catalysed hydrolysis and (b) cationoid substitution reaction by methylol cation ($^+\text{CH}_2\text{OH}$) or different kinds of methylene cation (RCH_2^+), and the latter reaction (b) is the main cause of the said desulfonation.

* Nisshin Boseki Co. Ltd., Scientific Research Laboratories (1090, Kuriharacho, Adachi-ku, Tokyo)