アセトグアナミンのメチロール化におけるメタノールの影響^{*1}

(昭和 42 年 11 月 22 日 受理)

浦上 忠・大岩 正芳^{*2}

酸性溶液中 (pH 4~7) でのアセトグアナミンとホルムアルデヒドとの初期付加速度をメタノールの存在下で検討した。その速度式は $R_0 = k[AG][F]$ で、メタノールの存在の有無にかかわらず同じ速度式で示される。しかしメタノールが反応系に共存する場合には、その存在量に比例して付加反応速度が低下していた。これは、ホルムアルデヒドとメタノールによりアセタールが形成されて活性なホルムアルデヒドの量が減少するためと推測され、このアセタール形成の平衡定数として 3.36×10^{-1} (40°C) の値を得た。また市販ホルムアルデヒド中に含有されているメタノール (10% 程度) では、その影響は非常に小さく、無視でき得る程度であった。

1 緒 言

付加縮合系樹脂とホルムアルデヒドとの付加反応に関する基礎研究が数多く行なわれ、また最近ではグアナミン類についての研究が徐々に進められていることはすでに周知のとおりである。しかしこれらの反応に用いられるホルマリン中に含有されているメタノールの影響があるか否か、またメタノール添加による影響について検討されたものは若干の報告^{1,2,3)}がなされているが、その詳細を速度論的に研究されたものはきわめて少ないように思う。

周知のようにホルムアルデヒドはメタノールとアセタールを形成するために、反応系にメタノールが存在すれば付加反応に影響を与えと考えられる。

著者らは、かかる問題を解明すべく、アセトグアナミンとホルムアルデヒドとの付加反応を行なうさいに反応系に存在するメタノール量を種々変化させ、pH 4~7 での付加反応速度を測定し、付加反応におよぼすメタノールの影響を速度論的に検討し、前報⁴⁾のメタノールの存在しない場合の結果と比較考察した。

2 実 験

2.1 試 料

アセトグアナミン (AG) : 前報⁴⁾と同様のものを用いた。

ホルムアルデヒド (F) : 日本瓦斯化学工業(株)製の 43.65wt% のホルマリン (メタノール含有量 1.30 wt%) を用いた。

メタノール : 市販品を常法により精留したものを用いた。

2.2 反 応

かきまぜ機、還流冷却器を付した四つ口フラスコに蒸留水と精秤した AG を入れ、反応温度でかきまぜながら AG を完全に溶解する。その後、AG : F : MeOH の割合が所定のモル比となるように F およびメタノールを加え、つづいて迅速に塩酸水溶液で反応液を所定の pH に調整 (ガラス電極 pH メーターを用いる) して 40°C で反応させる。

2.3 未反応 F の定量

反応系内の未反応 F の経時変化は前報⁴⁾の塩化アンモニウム法

にしたがって未反応 F の量を定量して反応 F 量を求めた。

なお、付加反応により生成したメチロール基の副反応、すなわちメチレン化反応 ($-\text{CH}_2-$) ならびにメタノールと反応するアルキル化反応 ($-\text{CH}_2\text{OCH}_3$) は、ヨウ素法で反応前後の F 量を測定した結果、変化がほとんどなかったので無視した。

3 結果および考察

3.1 F および AG の初濃度と反応速度の関係

反応系にメタノールが存在しない場合の反応速度はすでに知られている⁴⁾。すなわち次式

$$R_0 = -dF/dt = k[AG][F] \quad (1)$$

で示される。

反応系にメタノールが存在する場合の F および AG の反応次数を決定するために、F の濃度のみを変化させ他の条件を一定に保った場合、ならびに AG の濃度だけを変化せしめた場合、初濃度と反応速度との関係はそれぞれ図 1, 2 のように示される。

図からも明らかなように、 $\log R_0$ と $\log [F]$ および $\log [AG]$ の間に直線関係がみられ、pH の変化によってもその傾きは影響されない。この結果はメタノールの存在しない系 (pH 3~11) と一致しており、pH 変化にかかわらずそれぞれの反応次数は一定である。図 1, 2 のそれぞれの直線の勾配より反応次数を求めると F の濃度に関し 1 次、また AG の濃度に関し 1 次である。

よってメタノールが存在する系での AG の初期付加反応の速度式として

$$R_0 = -dF/dt = k'[AG][F] \quad (2)$$

図 1 メタノール存在下の F の初濃度と反応速度の関係

○: pH 7, ◐: pH 6, ○: pH 5, ●: pH 4

*1 本報を「ホルムアルデヒド系縮合樹脂に関する研究 (第 6 報)」とする。

*2 Tadashi URAGAMI, Masayoshi OIWA 関西大学工学部 応用化学科: 吹田市千里山。

1) 高橋 彰, 高分子化学, 9, 146 (1952).

2) 小枝幾久雄, 日化, 57, 1226 (1954).

3) 堀内 光, 工化, 66, 155 (1963).

4) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 71, 591 (1968).

図3および表1で反応系に存在するメタノールの量の増大に伴って反応F量が小さくなっている。すなわち付加反応速度が減少していることが明らかである。この速度低下の原因はアセタール形成によりFの濃度が低下するためであるが(後述)、図3に見られるように $-dF/dt$ すなわち勾配が時間とともに変わらないことは、アセタールから逆反応でホルムアルデヒドの再生がAGとの反応にくらべ速いためと考えられる。

表 1 メタノール存在下での反応速度

実験番号	pH	$[AG]_0$ (mol/l)	$[F]_0$ (mol/l)	$[MeOH]_0$ (mol/l)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·sec)
1	4.0	0.140	0.638	0.265	1.11
2	4.0	0.140	0.630	0.523	1.06
3	4.0	0.138	0.623	0.776	0.869
4	4.0	0.130	0.586	0.974	0.664
5	4.0	0.136	0.609	1.27	0.570
6	5.0	0.132	0.594	0.246	1.17
7	5.0	0.134	0.601	0.499	1.08
8	5.0	0.130	0.583	0.727	0.951
9	5.0	0.136	0.612	1.02	0.834
10	5.0	0.129	0.580	1.21	—
11	6.0	0.137	0.634	0.263	1.37
12	6.0	0.141	0.631	0.524	1.26
13	6.0	0.138	0.620	0.773	1.06
14	6.0	0.136	0.613	1.02	0.924
15	6.0	0.132	0.593	1.23	0.779
16	7.0	0.143	0.643	0.266	1.52
17	7.0	0.141	0.634	0.526	1.34
18	7.0	0.139	0.626	0.781	1.14
19	7.0	0.138	0.620	1.03	1.05
20	7.0	0.137	0.613	1.28	0.820

図 4 メチロール化率によぼすメタノールの影響
(pH 6, 40℃, 反応時間 60 min)

D: メタノールの存在しない系での実測値

今反応時間 60 分におけるメチロール化率とそれぞれの場合の $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ (モル比) の関係を図示すれば図 4 のように直線関係を有することがわかる。すなわち AG と F による初期付加反応速度はメタノールの存在によって低下する傾向がみられ、それはメタノールの存在量に比例している。この結果は高橋¹⁾ による尿素の場合のそれによく一致している。

3・3 付加反応速度低下の原因

速度低下の原因は次のような副反応に基づくものと考えられる。すなわちFは水溶液中ではそのほとんどが水と結合してメチレングリコール，また一部はこれの重合したポリオキシメチレングリコールとなり，式（3）のような平衡をなして存在していると考えられる⁵⁾。ここで (ii)，(iii) はさらにメタノールと反応して，それぞれ (iv)，(v) のようにアセタールを形成することが知られている⁶⁾。

5) J. F. Walker, "Formaldehyde", Reinhold Publishing Co. (1953) p. 49, 57.

AG と反応するのは F の最も活性な状態 (i) と考えられ、反応系にメタノールが存在すれば式 (3) に示したように (iv), (v) の生成のために活性な F 量が減少するので、付加反応速度が遅くなると考えられる。

3.4 アセタール形成の平衡定数 K

式 (3) の平衡で希薄な F 水溶液においては、ポリオキシメチレンの存在量が非常に少ないことが知られているので⁷⁾、(v) の形のアセタール形成は考慮に入れないことにする。するとアセタール濃度は次の式で示される。

$$[A] = K[F][\text{MeOH}] \quad (4)$$

ここで K は (iv) 生成の平衡定数、 $[A]$ は生成するアセタール濃度、 $[F]$ 、 $[\text{MeOH}]$ はそれぞれ F およびメタノールの濃度である。

この速やかな可逆的なアセタール形成を考慮すれば、式 (2) は次のように書きかえられる。

$$R_0 = -dF/dt = k[AG][F](1 - K[\text{MeOH}]) \quad (5)$$

$$k' = k(1 - K[\text{MeOH}]) \quad (6)$$

ここでメタノールが存在しない場合には、 $k' = k$ である。

式 (6) 中の平衡定数 K を決定するには、 k' および k の値が必要である。 k' の値は表 1 と式 (2) より算出され、 k の値はすでに知られている⁴⁾。これらの値を表 2 に示した。

表 2 の k および k' 値を用いて、式 (6) の関係をグラフにプロットすれば図 5 のようになり、この関係はほぼ直線性を有しており、平衡定数 K は pH に無関係であるといえる。この直線の勾配より、 $K = 3.36 \times 10^{-1}$ を得た。

表 2 に平衡定数 K の値と式 (6) を用い算出した k' の値と実測値の k' の値を示した。この計算値と実測値との差は、図 5 の直線からのずれに相当している。

堀内⁸⁾ はフェノール樹脂生成反応に関する研究で、数種のアル

表 2 反応速度におよぼすメタノールの影響

実験番号	pH	[MeOH] ₀ (mol/l)	$k' \times 10^4$ (l/mol·sec)	
			実測値	計算値
a*	4.0	0.000	1.22	1.22
1	4.0	0.265	1.20	1.12
2	4.0	0.532	1.20	1.01
3	4.0	0.776	1.01	0.905
4	4.0	0.974	0.869	0.824
5	4.0	1.27	0.690	0.703
b*	5.0	0.000	1.64	1.64
6	5.0	0.246	1.49	1.50
7	5.0	0.499	1.35	1.36
8	5.0	0.727	1.26	1.24
9	5.0	1.02	0.999	1.08
10	5.0	1.21	—	—
c*	6.0	0.000	1.71	1.71
11	6.0	0.263	1.57	1.56
12	6.0	0.524	1.42	1.41
13	6.0	0.773	1.25	1.27
14	6.0	1.00	1.10	1.13
15	6.0	1.24	0.993	1.00
d*	7.0	0.000	1.79	1.79
16	7.0	0.266	1.66	1.63
17	7.0	0.526	1.50	1.48
18	7.0	0.781	1.31	1.32
19	7.0	1.03	1.23	1.17
20	7.0	1.28	0.979	1.02

* [MeOH]₀ = 0, $k' = k$ である。

図 5 平衡定数 K の決定

○: pH 7, ◐: pH 6, ●: pH 5, ●: pH 4

コール類の反応速度におよぼす影響を検討し、メタノールが最も付加反応に影響があるとし、メタノール>エタノール>イソプロピルアルコール≒テトラヒドロフラン≒水>tert-ブチルアルコールの順に高級アルコールになるにつれてアセタール形成がしにくくなるため、その影響の少ないことを報告している。この点からもメタノールは比較的なアセタール形成が容易であると考えられ、表 2 の結果でその存在量の増加に伴い、速度定数にかなりの低下が見られることが理解できる。

3.5 市販ホルマリン中のメタノールの影響

反応に市販ホルマリンを試料として供する場合には、それに含有されている 10% 程度のメタノールがどれほど付加反応速度を低下させるかを検討する必要がある。その影響は図 4 において、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ (モル比) の零点への外挿ではメチロール化率で約 0.25% であるので無視できると考えられる。

4 総 括

- 1) AG と F の初期付加反応をメタノールの存在下で検討した。
- 2) その速度式はメタノールの存在の有無にかかわらず等しかった。
- 3) メタノールが共存する場合には、付加反応は阻止され、それはメタノールの存在量に比例していた。
- 4) 付加反応速度低下の原因は F とメタノールにより、アセタールが形成されて活性な F 量が減少するためと推論された。
- 5) 市販ホルマリン中に含まれているメタノール程度では、その影響は無視できたが、多量にメタノールが含まれている場合には十分にそれを考慮する必要がある。

(昭和 42 年 9 月, 第 17 回熱硬化性樹脂講演討論会一部講演)

なお、本研究を行なうにあたり、試料アセトグアナミンを提供していただきました日本合成化学工業株式会社ならびにホルマリンを御供与賜りました日本瓦斯化学工業株式会社の両社に深く感謝の意を表します。また実験に協力された田中喜昭、道家八郎の両君に感謝する。

6) 柘植盛男, 田中誠之, 日本化学会第 18 年会講演 (1965).

7) 巳波敏郎, 安東忠直, 工化, 60, 1078 (1957).