

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の

成分に関する研究

—紫外吸収スペクトルによる検討—

高 木 純⁽¹⁾Jun TAKAGI: Study on Constituents of Resol Type
Phenol-formaldehyde Resin by Ultraviolet Absorption Spectroscopy

要 旨: Phenol 1 mol にたいして, formaldehyde を 1.5, 2.0, 2.5 および 3.0mol 加え, 触媒として NaOH を 0.3mol 加えて合成した resol 型の phenol-formaldehyde 樹脂の成分について, 紫外外部吸収スペクトルを測定して検討をおこなった。加熱して反応を進めてゆくと, 反応液の温度が60~65°C になると, はげしく発熱をおこすことがわかった。試料は各 mol-ratio とも, 反応開始前, 発熱反応の終了後, 発熱反応開始 20 分後, 40 分後, および 60 分後に採取した。紫外外部吸収スペクトルの比較検討のため, phenol, *o*-methylolphenol, および 2,4,6-trimethylolphenol のスペクトルも測定して示した。これらのスペクトルにより, 60~65°C における発熱反応によって phenol にたいして, methylol 基の付加がかなりおこなわれ, 90~95°C で反応をすすめると, 時間とともに phenol への methylol 基の付加の数が増加し, 2,4,6-trimethylolphenol の生成がみられ, mol-ratio の大きいものでは dihydroxy-tetramethylol-diphenylmethane のような diphenylmethane 型のものの形成が考えられる。

1. 緒 言

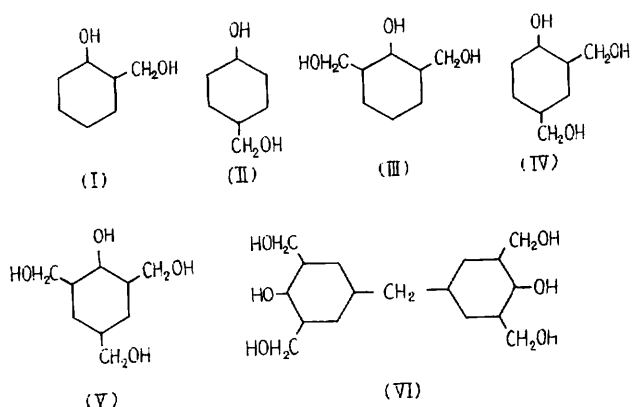
レゾール型のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂は, 木材に用いられる接着剤として, 重要なものである。接着剤として重要な地位を占めているのは, その経済的要素が大半の理由であることはもちろんであるが, 木材にたいするすぐれた親和性と, 硬化樹脂の機械的性質のよいことが重要な理由でもある。このすぐれた木材との親和性について検討を加えることは, 今後の木材接着剤の発展にとって, きわめて有意義であるし, 広い意味での木材材質改良——塗装, 注入木材などにも有用であると考えられる。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂が, このように利用される場合, 硬化するまえの樹脂液が, 塗られるとか, しみこむなどして, 木材の表面にくっついてゆき, その際に, 樹脂液中の有効成分が木材の表面にとりこまれてゆくが, この様子, つまり樹脂成分の木材表面への吸着について検討することは, 木材とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのすぐれた親和性を解明するひとつのたてになりと考えられる。

レゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂は, その製造過程で, フェノール核にホルムアルデヒドが1個ないし3個付加し, mono ないし trimethylolphenol を作り, さらにメチレン基を介して, 2個ないし3個のフェノール核が縮合してゆく⁴⁾ (Fig. 1)。フェノール・ホルムアルデヒド樹脂には, これらの過程の化合物が混在しており, その存在比は, 原料配合比 (フェノールとホルムアルデヒドのモル比), 反応の温度—時間経過などによって大きく変化する。

1969年12月25日受理

(1) 木 材 部



- I) *o*-methylolphenol II) *p*-methylolphenol
 III) 2,6-dimethylolphenol IV) 2,4-dimethylolphenol
 V) 2,4,6-trimethylolphenol
 VI) 4,4'-dihydroxy-3,5,8,5'-tetramethylol-diphenylmethane

Fig. 1 あまり反応の進んでいないレゾール型フェノール・

ホルムアルデヒド樹脂液中のメチロールフェノール類
 Methylolphenols in resol type phenol-formaldehyde resin
 at the stage of early condensation.

フェノールの polymethylol 化の過程の追跡にはこれまでいくつかの報告がある。ペーパークロマトグラフによる方法²⁾³⁾⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾が、その中で最も適確にその過程を明らかにしているものと考えられ、さらに ^{14}C を用いておこなった研究⁸⁾もある。

木材にたいするフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の吸着について検討を進める場合、これらの構成成分の個々についての吸着を知るとともに、これらが混在している樹脂液そのものからの吸着についても、検討を進めなければならない。樹脂液そのものについての吸着に関しては ^{14}C を用いた大黒

の報告⁹⁾があり、また *o*-methylolphenol については、紫外吸収スペクトルを用いておこなった大黒の報告⁹⁾がある。本実験では紫外吸収スペクトルを用うことが、吸着の実験手法として適当と考えられるので、紫外吸収スペクトルを用いて、合成条件と成分変化を検討した。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂あるいは、その構成成分についての分光吸収の報告はあまり多くない。本実験をおこなうには、本来その構成成分である、Fig. 1 に示してある化合物の一つ一つについて、紫外吸収スペクトルを求め、ついで計算あるいは、実際に混合して、樹脂液のスペクトルと比較して、製造条件の差による構成成分の変化を明らかにすべきであろう。

しかし、市販品の *o*-methylolphenol および、合成した 2,4,6-trimethylolphenol の紫外吸収スペクトルと、フェノールとホルムアルデヒドのモル比および反応時間を変化させて求めたスペクトルの比較から、かなり顕著な特長をつかむことができたので、その範囲で、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の成分について、紫外吸収スペクトルの検討をおこなった。

2. 樹 脂 の 製 造

2.1 原料配合比

フェノールにたいするホルムアルデヒドのモル比は、フェノール 1 モルにたいして、ホルムアルデヒド 1.5, 2.0, 2.5 および 3.0 モルをとった。触媒として水酸化ナトリウムをフェノール 1 モルにたいして、0.3 モル使用した。なおこのほかに水を加えたが、水の量は反応液全量にたいしてフェノールの濃度が 4 種類とも、ほぼ等しくなるように計算して加えた。

2.2 反 応 時 間

同一モル比の樹脂の合成では、その合成の過程で時間をかけて反応器から採取して試料とした。試料採取の時期は次のとおりである。

(イ) 反応開始時

(ロ) 60~65°C において、さかんに発熱反応がおこるが、この発熱反応がはじまり反応器中の温度が急に上昇してきたら、加熱を中止し、外温を 70~75°C にしておくと反応液はほぼ 75°C まであがって上昇はとまる。この時の反応液。

(ハ) 発熱反応がはじまってから 20 分後。

(ニ) 発熱反応がはじまってから 40 分後。

(ホ) 発熱反応がはじまってから 60 分後。

2.3 合 成

反応の種類、試料の記号については、Table 1, Table 2 に示した。

なお使用した薬品はいずれも試薬特級を使用した。ホルムアルデヒドはホルマリンを 37% ホルムアルデヒドとして使用し、含まれているメタノールは除去せずそのまま使用した。

反応には Fig. 2 に示すような反応器を使用した。

加温して、とかしておいたフェノールの 94g を秤量し、その中にあらかじめ所定量の純水中にとかしておいた、水酸化ナトリウム 12g を含む、水酸化ナトリウム水溶液を加える。反応器中にはホルマリンを秤りとっておく。反応器中のホルマリンにたいして、水、水酸化ナトリウム、フェノール混液を徐々に加えてゆく。この際、急激な反応によって、発熱がおこることを防ぐために外部水浴は 30~40°C に保ってお

Table 1. 各 反 応 の 配 合
Formulae of reactions

反 応 の 番 号 No. of reaction	115	120	125	130
Phenol	94g	94g	94g	94g
Formalin	121g	162g	202g	243g
NaOH	12g	12g	12g	12g
Water	142g	101g	43g	20g

Table 2. 試 料 の 記 号
Symbols of samples

反 応 の 番 号 No. of reaction	115	120	125	130
反 応 前 Before reaction	115- 0	120- 0	125- 0	130- 0
発熱反応終了直後 Just after exothermic reaction	115-A	120-A	125-A	130-A
発熱反応後 20 分 After 20 min. from exothermic reaction	115-20	120-20	125-20	130-20
発熱反応後 40 分 After 40 min. from exothermic reaction	115-40	120-40	125-40	130-40
発熱反応後 60 分 After 60 min. from exothermic reaction	115-60	120-60	125-60	130-60

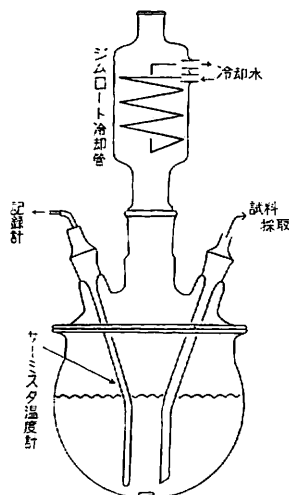


Fig. 2 反 応 器

く。よく混合したのち、はじめの試料を採取し、水浴温度を上げてゆく。約 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ で

反応液の温度は急に上昇しますので、内部温度が 60°C 近くになったら、水浴への加熱を止めて、発熱反応による温度の急上昇が終了するのを待つ。この間に反応液温度は、水浴の温度より $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ぐらい上がったところで止り、以後は下がってくる。ここで第 2 回目の試料を採取する。この状態になると、さらに加熱を行なっても、反応液の温度の急上昇はみられず、やがて水浴が沸とうするとともに、ほぼ 95°C になってその状態を保っている。発熱反応が始まってから 20 分後、40 分後および 60 分後にそれぞれ、第 3 回、第 4 回および第 5 回目の試料を採取して反応を終わる。

反応の温度—時間の関係を Fig. 3 に示す。なお採取した試料は、反応の進行を止めておくため、ただちに、 -20°C の低温槽中に移し、 -20°C で保存した。

3. 紫外吸収スペクトル

使用した分光光度計および記録計は次のものである。

日立ダブルビーム 124 型分光光度計，日立 QPD 34 型記録計

試料約 $80\sim 90\text{mg}$ を秤量し、純水によって、 100ml にうすめ、さらに 0.3N 塩酸水溶液によって 10 倍ないしは 8 倍に希釈した。 0.3N 塩酸水溶液は試薬特級濃塩酸より調製した。

試料記号 125—40, 125—60, 130—40 および 130—60 のものは、 0.3N 塩酸水溶液を加えると白濁するので次の方法によって希釈した。

100ml にうすめられた原液 2ml にエタノール 10ml を加え、さらに 0.3N 塩酸水溶液約 13ml を加えて全量が 25ml になるよう希釈した。この場合、分光光度計の比較セルには、エタノール 10ml と 0.3N 塩酸水溶液 15ml をまぜたものを使用した。エタノールには試薬特級 (99.5% 以上) のものを使用した。

4. 結果 および 考 察

各シリーズの紫外吸収スペクトルを Fig. 4, 5, 6, 7 に示した。これらのスペクトルは、そのまま

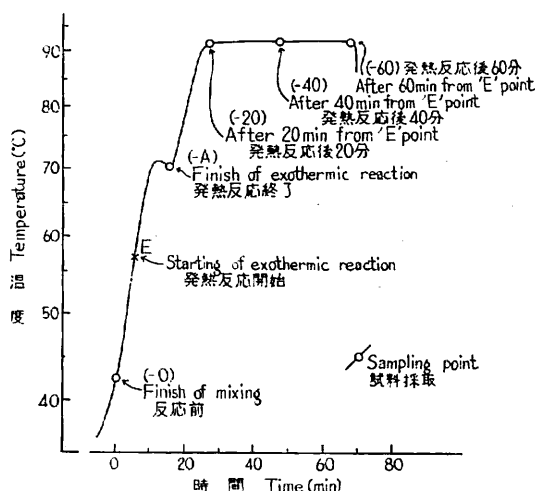


Fig. 3 反応の温度—時間経過および試料の採取

The time-temperature diagram of reaction and sampling points.

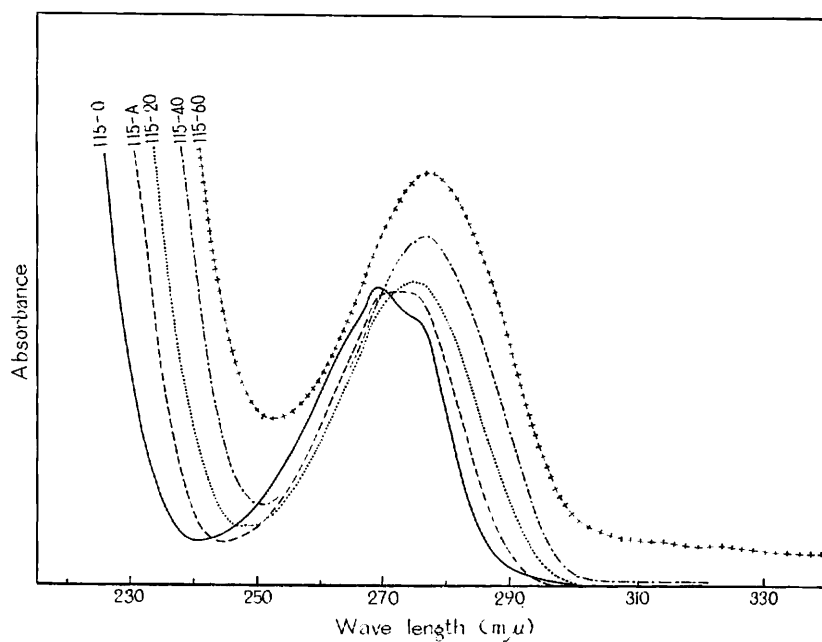


Fig. 4 モル比 1 : 1.5 のシリーズの紫外吸収スペクトル
UV absorption spectra of the series 115
(Mol-ratio of phenol and formaldehyde is 1:1.5).

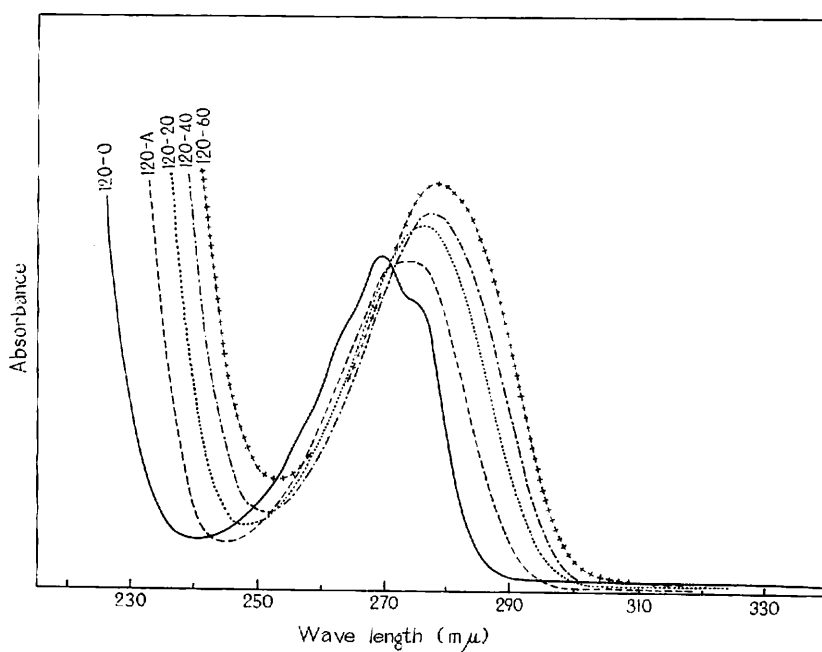


Fig. 5 モル比 1 : 2.0 のシリーズの紫外吸収スペクトル
UV absorption spectra of the series 120
(Mol-ratio of phenol and formaldehyde is 1:2.0).

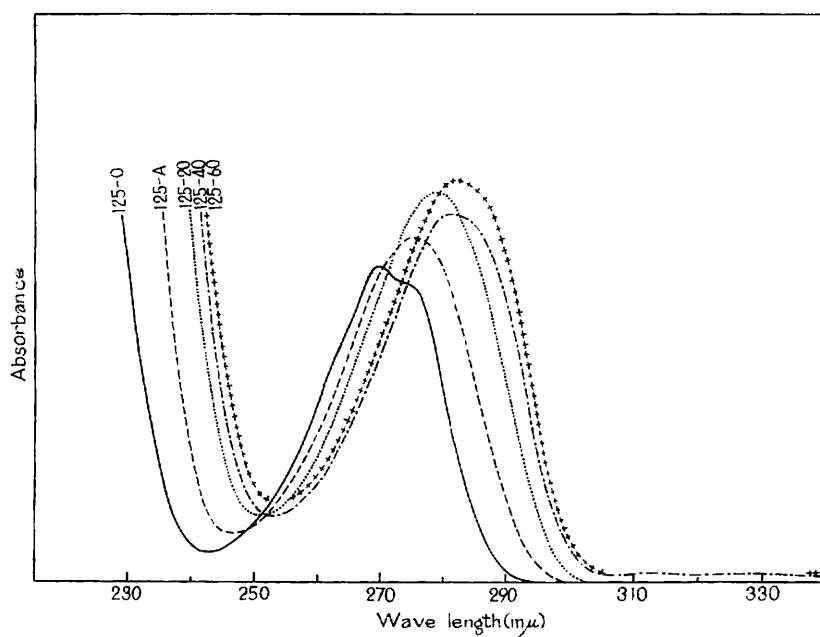


Fig. 6 モル比 1 : 2.5 のシリーズの紫外吸収スペクトル
UV absorption spectra of the series 125
(Mol-ratio of phenol and formaldehyde is 1:2.5).

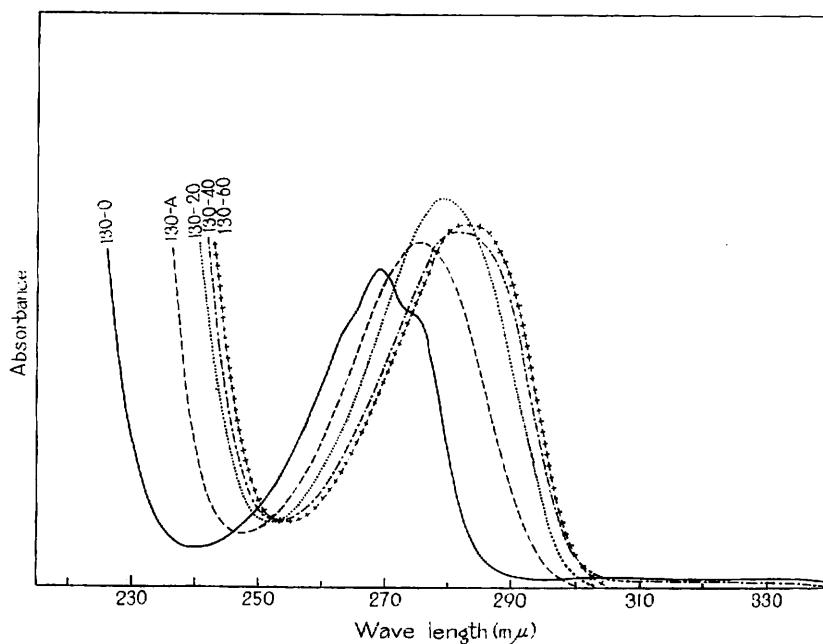


Fig. 7 モル比 1 : 3.0 のシリーズの紫外吸収スペクトル
UV absorption spectra of the series 130
(Mol-ratio of phenol and formaldehyde is 1:3.0).

では各被検液の濃度がことなるので、合成開始時に調製したときの、反応液のフェノールの量比をもとに、分光光度計にかけたときの被検液のフェノールのモル濃度を計算で求め、吸光度から、最大吸収波長における分子吸光係数 (Molar absorptivity) を求めた。各試料の最大吸収波長における、分子吸光係数の値に各スペクトルのピークをあわせて書きなおしたものを Fig. 8 に示した。また phenol, *o*-methylolphenol および 2・4・6-trimethylolphenol のスペクトルを Fig. 9 に、それらより求めた分子吸光係数、最大吸収波長を Table 3 に示した。なお使用した *o*-methylolphenol は東京化成 GR の試薬を、2・4・6-trimethylolphenol は FREEMAN¹¹⁾の方法によって合成したものをを使用した。

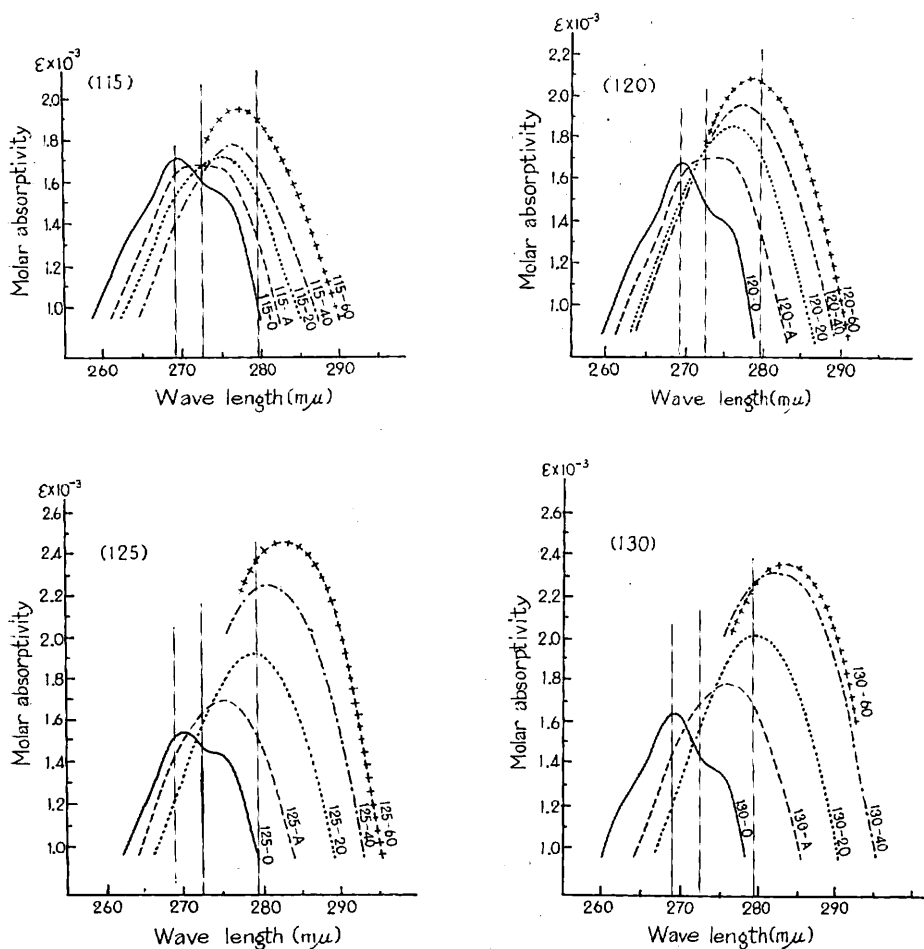


Fig. 8 反応液のフェノールの濃度をもとにして計算された分子吸光係数にあわせた最大吸収付近のスペクトル。図中の縦線はphenol, *o*-methylolphenol および 2・4・6-trimethylolphenol の最大吸収波長を示している。

UV absorption spectra expressed by molar absorptivity between 260 mμ and 290 mμ.

Vertical lines indicate the λ_{max} of phenol *o*-methylolphenol and 2・4・6-trimethylolphenol, respectively.

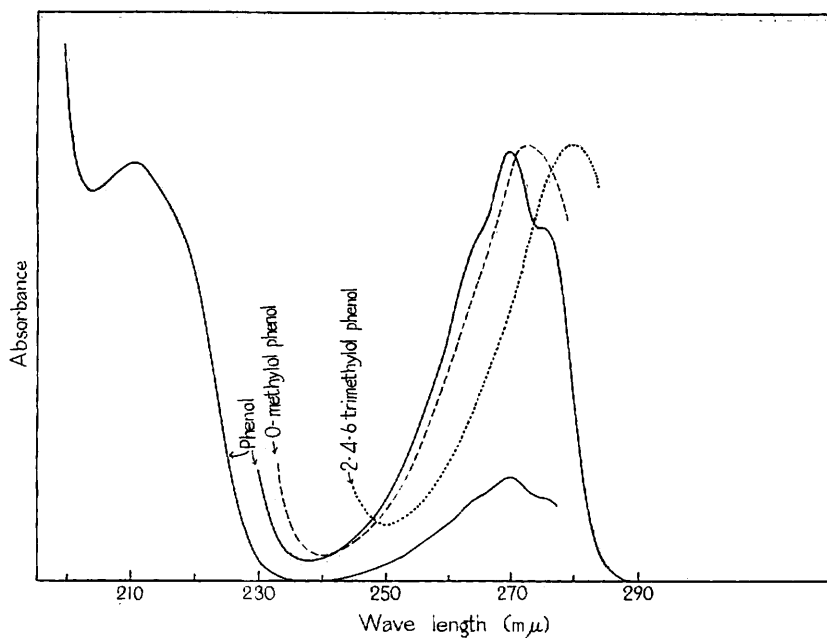


Fig. 9 Phenol, *o*-methylolphenol および 2,4,6-trimethylolphenol の紫外吸収スペクトル

UV absorption spectra of phenol, *o*-methylolphenol and 2,4,6-trimethylolphenol.

Table 3. Phenol, *o*-methylolphenol および 2,4,6-trimethylolphenol の最大吸収波長および分子吸光係数

Wavelength of maximum absorption ($\lambda_{\max}$) and molar absorptivity of phenol, *o*-methylolphenol and 2,4,6-trimethylolphenol

	$\lambda_{\max}$ (mμ)	分子吸光係数 Molar absorptivity
Phenol	269.0	1.47×10^3
<i>o</i> -Methylolphenol	272.5	1.85×10^3
2,4,6-Trimethylolphenol	279.5	1.92×10^3

Fig. 9 あるいは Fig. 3 から明らかなように、フェノールにメチロール基が導入されてゆき、trimethylolphenol になるにつれて、最大吸収は長波長側にうつてゆき、吸収は強くなってゆく。一方、Fig. 8 に示されているように、フェノール、ホルマリン、水酸化ナトリウムを混合したときのスペクトルは、フェノールのスペクトルそのものであるが、発熱反応の終わった時点ではかなりホルムアルデヒドの付加反応が進んでいることがわかる。115—A, 120—A では、フェノールの 269mμ のピークが 270.5~275 mμ にわたって flat な吸収に移っており、さらに 125—A, 130—A においては flat にならず、275mμ 付近にピークを作っている。このことは、ホルムアルデヒドの濃度が高くなるにつれて、*o*-位または *p*-位へのホルムアルデヒドの付加反応が強くなることを示しているものと考えられる。発熱反応終了後は、反応が進むにつれて、115 では吸収のピークは 275mμ から 276.5mμ まで、120 ではそれよりやや長波

長の $278\text{m}\mu$ までシフトしている。 $2\cdot4\cdot6$ -trimethylolphenol の最大吸収が $279.5\text{m}\mu$ であるので、この段階では、trimethylolphenol の生成もかなり多くなっているものと考えられる。

125, 130 では最大吸収のシフトは時間とともに急に長波長側に動いており、125—60, 130—60 では $282\sim283\text{m}\mu$ に達している。このことは、おそらく diphenylmethane 型の反応生成物の存在を示しているものと考えられる。

最大吸収波長の長波長側へのシフトについては、それぞれの methylolphenol 類について、紫外吸収スペクトルをしらべなければ、はっきりしないが、 α -methylol phenol の最大吸収波長がフェノールのそれより長波長側にシフトしており、 $2\cdot4\cdot6$ -trimethylolphenol はさらに長波長側にシフトしていることから、dimethylolphenol 類の最大吸収波長が、それらの間に位置するであろうことは、一般法則からもうかがえる⁹⁾。したがって、置換基の数が増すにつれて、最大吸収波長は長波長側に移動してゆくといえる。

これらのことから、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の合成について次のことがわかった。

1. フェノールとホルムアルデヒドの混合物を水酸化ナトリウムを加えて加温してゆくと、 $60\sim65^\circ\text{C}$ で盛んに発熱反応をおこし、mono-methylol 化が進む。
2. 発熱反応が終わってから加熱し、 95°C で反応を進めると、 $40\sim60$ 分で、モル比 $1:1.5$ および $1:2.0$ のものでは $2\cdot4\cdot6$ -trimethylol が形成されるが、 $1:2.5$ および $1:3.0$ のものではさらに反応が進んで、diphenylmethane 型のものの形成にまでゆくものと考えられる。

文 献

- 1) FREEMAN, J. H. : J. Am. Chem. Soc. **74**, 6257~6260, (1952)
- 2) FREEMAN, J. H. : Anal. Chem. **24**, 955~959, (1952)
- 3) FREEMAN, J. H. : Anal. Chem. **24**, 2001~2002, (1952)
- 4) FREEMAN, J. H. and C. W. LEWIS: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2080~2087, (1954)
- 5) 平山健三: 実験化学講座 1 基礎技術 1(上), 丸善, 149~159, (1957)
- 6) 堀岡邦典・大黒昭夫: 材質改良に関する研究 第9報 フェノール樹脂接着剤の合成とその接着性能について, 林試研報, 153, 131~148, (1963)
- 7) 巳波敏郎・安東忠直: 工化誌, **59**, 668~672, (1956)
- 8) 大黒昭夫: 木材による ^{14}C -フェノール樹脂の吸着, 林試研報, 223, 1~10, (1969)
- 9) 大黒昭夫: 木材による α -メチロールフェノールの吸着 α -メチロールの吸着量と木材の膨潤との関係, 林試研報, 230, 143~154 (1970)
- 10) 瀬戸正二・尾崎公一: 工化誌, **56**, 936~938, (1953)
- 11) 瀬戸正二・尾崎公一: 工化誌, **57**, 309~311, (1954)

**Study on Constituents of Resol Type Phenol-formaldehyde
Resin by Ultraviolet Absorption Spectroscopy**

Jun TAKAGI¹⁾

Summary

The constituents of resol type phenol-formaldehyde resin were investigated by ultraviolet absorption spectroscopy.

The resins were synthesized, changing the mol-ratio of phenol and formaldehyde from 1:1.5 to 1:3.0 as show in Table 1. In the process of slow heating of stock solution, the exothermic reaction was observed between 60 to 65 degrees (Fig. 3).

Twenty samples listed in Table 2 were submitted to the spectroscopy.

The spectra of phenol, *o*-methylolphenol and 2·4·6-trimethylolphenol are shown in Fig. 9 and the characteristic values of these phenols in Table 3.

The spectra of samples indicated by molar absorptivity based on initial phenol concentration are shown in Fig. 8.

The following conclusion were obtained as the result of comparison of these spectra.

1). Mono-methylolphenols were produced in the exothermic reaction between 60 to 65 degrees.

2) After heating at about 95 degrees for 40 to 60 min., 2·4·6-trimethylolphenol was produced from the series of mol-ratio 1:1.5 and 1:2.0. On the other hand, in the series of 1:2.5 and 1:3.0, as the reactions had proceeded it was believed that the diphenyl-methane type compounds would be produced.