

木材による ^{14}C -フェノール樹脂の吸着

大 黒 昭 夫⁽¹⁾

I. 緒 言

木材と接着剤、あるいは塗料との結びつきのメカニズムを解明する一つの方法として、最近合成高分子の希薄溶液から高分子の木材への吸着に関する研究がおこなわれている。

合成高分子として熱可塑性樹脂のポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールを用いた研究は、中戸ら⁸⁾、TARKOW⁹⁾、WEATHERWAX⁹⁾、LUCE⁴⁾ によってかなり詳細に研究されている。しかし、これまで木材接着におもに用いられてきた熱硬化性樹脂については、注入木材に関する研究として後藤ら³⁾ によるもののみである。

この研究では、木材による熱硬化性のレゾールタイプのフェノール樹脂の吸着について、その吸着量を吸着前後の樹脂の不揮発分 (Non-volatile content) の差から決定し、さらに、吸着された樹脂の成分について、1核体のメチロールフェノールを中心として、ペーパークロマトグラフィーを利用して追跡した。

一般に吸着実験において吸着量の決定は、吸着前後の溶液の濃度差を測定しておこなわれ、その濃度差を測定する方法として重量法、光学的方法、アイソトープ法などがある。

この実験では樹脂水溶液の濃度を不揮発分で示し、その濃度差を測定する方法として、 ^{14}C -フェノールを含むフェノールとホルムアルデヒドを反応させた樹脂を合成し、不揮発分中の ^{14}C の β 線をG.M.カウンタで計測する方法をとった。

この研究をおこなうにあたり、指導と助言をいただいた当研究室室長岩下 陸技官、高木 純技官および調査室安馬喜昭技官に感謝いたします。

II. 実 験 方 法

II-1. 実験試料

II-1-1. 木 材

エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.) 辺材 (気乾比重 0.45) を 60~80 メッシュの木粉としたものを、含水率約 12% に調整し無処理のまま実験に供した。

II-1-2. フェノール樹脂の合成と成分

実験に用いた ^{14}C -フェノールを含むフェノール樹脂は、水酸化ナトリウムを触媒として合成した水溶性のレゾールタイプのものである。その主要構成成分は、Table 1 に示したような5種類の1核体のメチロールフェノールである。

樹脂合成は、 ^{14}C -フェノール 0.1 mc (NEC-76 phenol-1- ^{14}C , 40.2 mg) を含むフェノール 1 モル (5.5 g) とホルムアルデヒド 2 モル (ホルマリン 9.5 g) を 20% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 9.0 に調

1969年 2月25日受理

(1) 木材部材質改良科材質改良研究室

Table 1. メチロールフェノールの分子構造 (1核体)
Constitutional formula of methylol phenol (Mono nucleus)

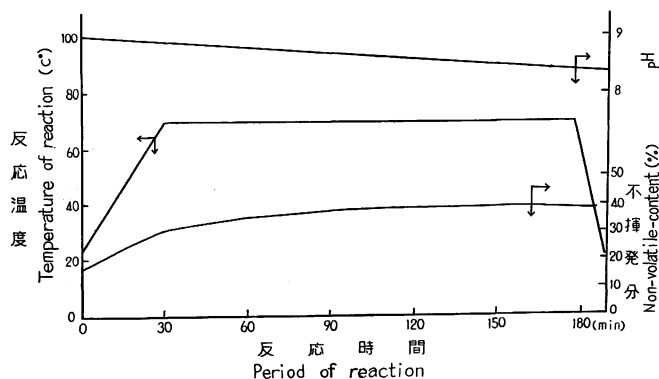
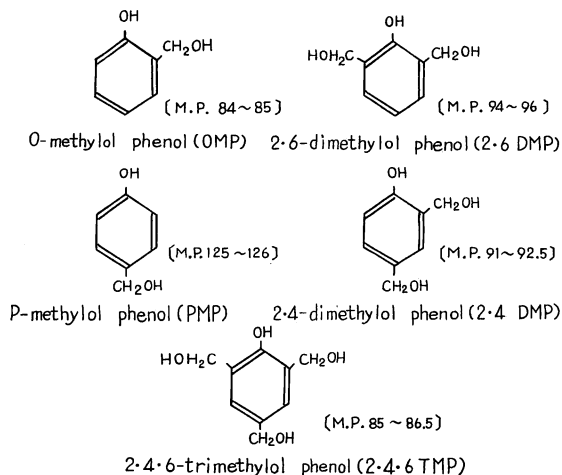


Fig 1. フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の合成反応経過
Process of phenol-formaldehyde resin synthesis.

整した反応液を、70℃で150分間反応させておこなった。 ^{14}C -フェノールの溶解は、容器の中にホルマリン1gを注入し、さらに、融解フェノール5.5gを注入して水浴中で加熱し、 ^{14}C -フェノールを十分溶解した。この溶解液をセミマイクロフラスコに移し、さらに、8.5gのホルマリンで容器を洗浄しフラスコに全部移す方法をとった。反応時間中の温度、30分ごとに測定したpHおよび、不揮発分をFig. 1に示した。不揮発分は反応系より溶液約0.2gを試料皿にとり精秤後、赤外線加熱硬化し、ふたたび重量を測定し次式で求めた。

$$\frac{W}{W_0} \times 100 = \text{nvc} (\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 W_0 は試料重量、 W は加熱硬化後の重量である。反応開始時の不揮発分はほとんど0と考えられるが、実際には測定時の加熱によって試料の反応が進み、Fig. 1のように18%という値を示す。しかし、反応を開始するとフェノールのメチロール化が進み、未反応のフェノールは急激に減少してくるので、不揮発分の測定値と試料の実際の不揮発分との差は少なくなってくると考えられる。

II-2. 吸着に影響をおよぼす因子

II-2-1. 温度

合成された樹脂は、反応の初期段階のものでその不揮発分は 40 % であったが、保存中にも反応が進み実験時には 46 % を示した。また、0.4 % 程度に希釈された水溶液も 40 °C ではさらに反応が進み、48 時間後には樹脂の析出による水溶液の白濁が観察された。しかし、20 °C では 72 時間後でもこのような現象は認められなかった。吸着平衡時間中に吸着質の変化は望ましくないので、この実験における吸着はすべて 20 °C でおこなった。

II-2-2. pH

反応終了時の樹脂の pH は 8.4 であったが、これを希釈して 0.1~0.4 % 程度の水溶液としたときの pH は、ガラス電極 pH メーターで 8.0 であった。また、この樹脂の水にたいする溶解性はこの pH では無限大である。しかし、この樹脂水溶液に塩酸を滴下して pH を下げていくと、pH 5.5 付近で樹脂の析出による白濁が観察される。この滴定曲線は Fig. 2 に示した。

エゾマツ木粉の pH 8.0 の樹脂水溶液による吸着平衡時の pH は 6.0~6.2 であったので、この実験では樹脂の析出はおこらないものとして取り扱った。

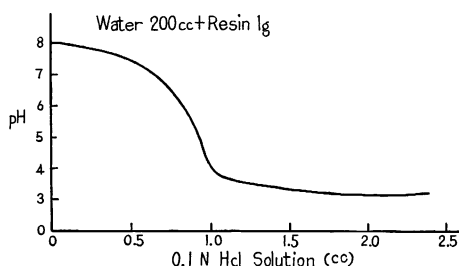


Fig. 2 フェノール・ホルムアルデヒド樹脂水溶液の滴定曲線

Titration curve of phenol-formaldehyde resin aqueous solution.

II-2-3. 木粉抽出物の計数値におよぼす影響

吸着媒の木粉は未処理のまま用いたので平衡時間中に水によって抽出され、その抽出物によって β 線が吸収され、計数値に誤差が生ずることが予想される。この点を確かめるため 0.27 % の樹脂水溶液に純水を添加した場合と、抽出水を添加した場合の計数値の比較をしたが、ほとんど差は認められなかったもので、抽出物の計数値への影響は無視した。

II-3. フェノール樹脂の不揮発分の吸着

II-3-1. フェノール樹脂の濃度

フェノール樹脂はその構成成分として、Table 1 に示したようなメチロール化合物のほか、未反応のフェノール、ホルムアルデヒド、メタノール、水、触媒の水酸化ナトリウムなどを含む溶液で、その組成割合もさらに反応が進むと若干変化してくる。これらの成分のうちメチロールフェノールは、溶液中で木材の表面に到達したのち接着に有効な結合を形成することができる成分である。またメチロールフェノールは、その加熱によってメチロール基が縮合してメチレン結合を形成し、三次元網目構造となり接着層をつくる。この三次元網目構造の硬化物が、樹脂の不揮発分である。したがって、吸着実験におけるフェノール樹脂の濃度を、樹脂の不揮発分で示すことができるので、これを基準として樹脂の希薄水溶液をつくった。一例をあげると、*nvc* 46.0 % の樹脂液 1 g を精秤して 100 cc のメスフラスコにとり、水で定容とした場合、この水溶液の濃度は 0.46 % である。この希薄水溶液の吸着による微小な濃度変化を測定するため、吸着前後のそれぞれの水溶液の一定量を取り、赤外線乾燥したのちその不揮発分のカウントを測定し、吸着前の濃度とそのカウント数および、吸着後のカウント数から比例計算で吸着後の濃度を求めた。実際の測定方法は、それぞれの水溶液の 0.20 cc をマイクロピペットで放射線測定用のステンレス製

試料皿にとり、20 cm の距離から 185 w の赤外線ランプで照射して乾燥し、乾固後さらに 30 分照射し、ただちに G.M. カウンターで 5 分間計測した。これから次式で濃度を算出した。

$$\frac{C_0 \cdot G}{G_0} = C(\%) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C_0 は *nvc* を基準とした原水溶液の濃度 (%), G_0 はその水溶液 0.20 cc の 1 分間あたりのカウント数 (cpm), G は平衡水溶液 0.20 cc の cpm, C はこれから求めた平衡液の濃度である。

II-3-2. 吸着量の測定法

無処理木粉約 0.5 g (含水率 11.2 %) を精秤し共栓三角フラスコにとり、濃度既知の樹脂水溶液 20 cc をビベットで加え、密栓して 20 °C の恒温水槽中にとどき振とうしながら所定時間保持した。同時に、試料を加えない樹脂水溶液もこの条件で保持した。所定時間後開栓し、原水溶液および試料液では、その上澄液のおおの 0.20 cc をマイクロビベットで試料皿にとり、前述の方法でその濃度を求めた。吸着量はこの両者の濃度差から次式によって決定した。

$$\frac{M_0 \cdot (C_0 - C)}{X \cdot (1 - C)} = G(g/g) \dots\dots\dots (3)$$

G は吸着媒 1 g あたりに吸着された吸着質の g 数, M_0 は溶液の重量 (この実験では 20 cc を 20 g とした), C_0 は原水溶液の濃度 (g/g), C は平衡液の濃度 (g/g), X は吸着媒の重量 (g) でこの実験では

木材の重量を絶乾重量に換算した。

II-4. ペーパークロマトグラフィーによる

吸着メチロールフェノールの定量

不揮発分の吸着実験では、吸着されたフェノール樹脂成分については明らかにできないので、ペーパークロマトグラフィーを利用してメチロールフェノールを中心として分析をおこなった。吸着実験は最も吸着量の大きかった条件でおこない、原水溶液と吸着平衡液のメチロールフェノールを瀬戸の方法⁷⁾ に準じたペーパークロマト法で分析し、その定量は堀岡らの方法³⁾ によっておこなった。

II-4-1. ペーパークロマト法とメチロー

ルフェノールの定量法

分析に用いた濾紙は、東洋濾紙製の No. 51 A (40×40 cm) を無処理のまま使用した。展開液はベンゼン：酢酸：水の容積比 5：5：1 の上層液を用い、上昇法で 4～6 時間展開した。本実験で二次展開をおこなわなかったのは、予備的に水による一次展開、ベンゼン：酢酸：水による二次展開をおこなった結果、本実験に使用

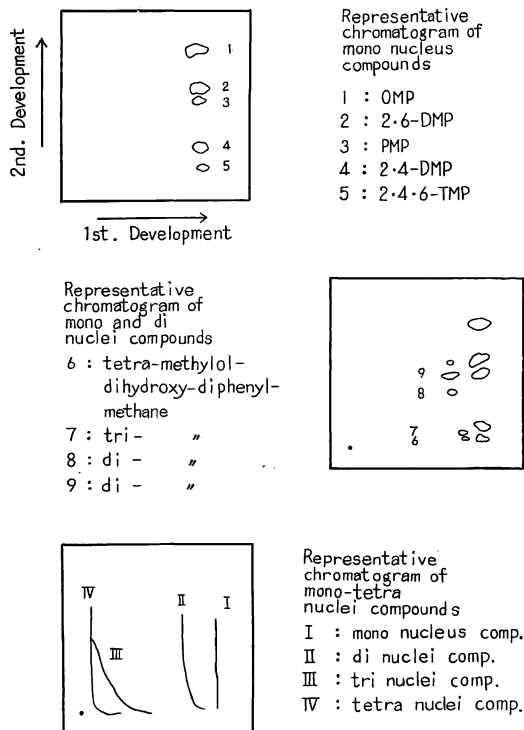


Fig. 3 レゾールタイプのフェノール・ホルムアルデヒド樹脂のペーパークロマトグラム
Chromatogram of resol type phenol-formaldehyde resin.

したフェノール樹脂には、一次展開によって分離してくるフェノール核の2核体以上のものの存在が認められなかったためである。発色剤は0.5%塩化第二鉄水溶液を用いた。この方法によるレゾールの一般的クロマトグラム(瀬戸による⁷⁾)をFig. 3に示した。このようにして展開処理し、確認された個々のメチロールフェノールのスポットは、赤外線乾燥後各スポットごとに直接G.M. カウンターで30分間計測し、計数値からバックグラウンドを差し引いたカウント数でそのメチロールフェノールの量を表わした。また、原水溶液と吸着平衡液のメチロールフェノールの組成割合は、カウント数の合計にたいする個々のメチロールフェノールのカウント数の割合で示した。

II-4-2. 吸着量の測定法

実験方法はII-3-2と同様である。沱紙の展開原点には、原水溶液および、吸着平衡液の上澄液をおのおの0.003ccずつを5~10回スポットし、所定の方法で展開処理後計測した。吸着量は5種のメチロールフェノールごとに、原水溶液と平衡液のカウント数を比較し、吸着によるカウント数の減少割合から決定した。

III. 実験結果と考察

III-1. 不揮発分の吸着

III-1-1. 検量線

nvc 46.0%の樹脂液を希釈して0.09~0.39%の濃度の樹脂水溶液を作り、これより0.20ccをとり、赤外線乾燥後、放射線計測をおこない濃度と計数値(cpm)の検量線を求めた。測定は1試料につき3点ずつおこない、その平均値を示した。得られた検量線をFig. 4に示した。ただし、試料のうち0.30%以上の濃度のものは、不揮発分による β 線の自己吸収が認められ、低濃度側におけるような直線関係は成立しなくなるので、さらに5倍に希釈して測定した。

III-1-2. 吸着平衡時間

濃度0.09, 0.18, 0.27%の樹脂水溶液について、それぞれ吸着平衡時間を求めた。測定は2, 24, 96時間後におこない、吸着量は原水溶液のcpmと吸着試料液のcpmの差、すなわち、木材によって吸着された不揮発分のcpmで表わしFig. 5に示した。吸着平衡時間は0.09%の場合を除いて2時間でほぼ平衡に達している。この結果から、試料形態が60~80メッシュの木粉の場合の平衡時間を24時間とした。このように、かなり短時間で平衡に達したのは、吸着質分子

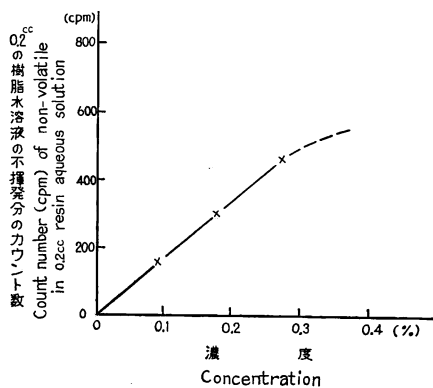


Fig. 4 検量線
Calibration curve.

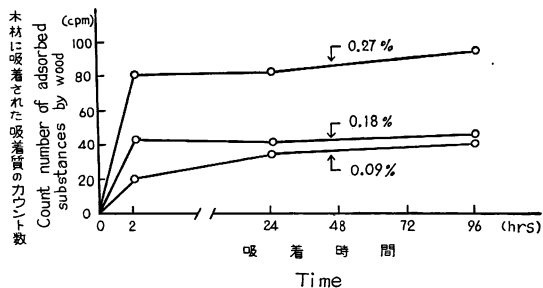


Fig. 5 吸着平衡時間
Rate of adsorption.

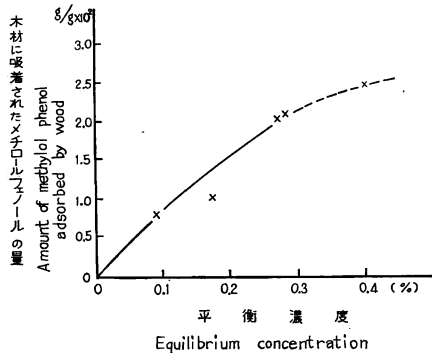


Fig. 6 吸着等温線
Adsorption isotherm.

がすべて1核体で分子断面積としては大きな差がなく、木材表面の吸着点への到達の難易はあまり変わらないためと考えられる。しかし、フェノール核に付加したメチロール基の影響については、個々のメチロールフェノールの吸着について明らかにしなければ検討できない。

III-1-3. 吸着等温線

樹脂水溶液濃度0.09%から0.40%までの20℃の吸着等温線を求めた。得られた結果は、Fig.6に示した。この吸着等温線は飽和に達していない。これにたいし、STAMM¹⁾のSugar pineによるフェノールの吸着、佐藤⁶⁾のアセテート用パルプによるザリゲニン(OMP)の吸着

でもみられるように、濃度7%のフェノール水溶液で木材1gあたり0.25gの吸着量、0.4 moles/l(約5%)のザリゲニン水溶液で5.5 moles/g $\times 10^5$ (木材1gあたり 0.8×10^{-2} g)の吸着量を示しているが、いずれもその吸着等温線は飽和に達していない。本実験におけるフェノール樹脂・木材の系で、もし飽和吸着に達するとすればその濃度はかなり高いと予想されるが、その場合、水溶液の濃度が高くなると吸着による微小な濃度変化を測定することが困難となるので、別の方法をとらなければならない。

この吸着等温線での木材の吸着量の最大値は、濃度0.40%で 2.5×10^{-2} gであった。この吸着量から、メチロールフェノールがカバーした木材の面積を求め、吸着がおこなわれた木材の表面の大きさと、吸着点の性質について検討をおこなってみた。すなわち、メチロールフェノールの吸着が、Langmuir型の単分子吸着としておこなわれたと仮定し、木材の吸着面積をSTAMM¹⁾の式で求めた。

$$\frac{Sm \cdot N \cdot W}{M} = S(\text{cm}^2) \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 Sm は吸着質分子の分子断面積であるが、この計算ではメチロールフェノールの分子の断面積として数値の明らかなフェノールの値 $24.0 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ を用いた。 N はAVOGADRO's number 6.02×10^{23} 、 W は吸着媒1gに吸着された吸着質のg数で、ここでは 2.5×10^{-2} gの吸着質をすべてモノメチロールフェノールと仮定し、これをフェノールの重量に換算した数値 1.9×10^{-2} gを用いた。 M は吸着質分子の分子量で、フェノールの94.0gを用いた。その結果、吸着媒1gの吸着質分子によってカバーされた面積 S は $0.29 \times 10^6 \text{cm}^2$ であった。この面積はSTAMM¹⁾のSugar pineの値、すなわち、顕微鏡観察による内部表面積 $2.5 \times 10^8 \text{cm}^2$ よりはむしろ、フェノール水溶液よりのフェノールの吸着から計算した面積 $4.2 \times 10^6 \text{cm}^2$ に近い木材の内部膨潤表面の領域の値であって、メチロールフェノールは活性なセルロースやリグニンのOH基の存在する内部膨潤表面の吸着点で、吸着されたと考えられる。

III-2. ペーパークロマトグラフィーによる吸着メチロールフェノールの定量

III-2-1. 検量線

濾紙上に分離されたスポットのメチロールフェノールの量と計数値との検量線を、次のようにして求めた。5種類のメチロールフェノールはすべて1核体であり、 ^{14}C はフェノール核に位置しているので、スポットのカウント数はメチロールフェノールのフェノール核の存在量を示す。したがって、個々のメチロールフェノールについてそれぞれの検量線を求める必要はないので、メチロールフェノールのかわりに樹

脂水溶液を用いた。すなわち、濃度0.20%の樹脂水溶液 0.002 cc ずつを沓紙にスポットし、そのつど風乾しながら1~10回スポットをくりかえした沓紙を赤外線乾燥後、スポット上に直接 G.M. カウンターをおき計数し、Fig. 7 の検量線を得た。その結果、0.20%の水溶液 0.015 cc, すなわち、30γまでは計数値との間に直線関係が成立するので、この範囲内を定量に利用することにした。

III-2-2. 個々のメチロールフェノールの吸着
試料樹脂の不揮発分は44.3%で、これを0.40%の濃度に希釈して実験に供した。

個々のメチロールフェノールの計数値、およびメチロールフェノールの組成割合は Table 2 に示した。また、個々のメチロールフェノールについて吸着によって減少したカウント数の割合、すなわち、平衡液のカウント数の原水溶液にたいする割合を Fig. 8 に示した。その結果、原水溶液において存在割合の少ない PMP は平衡液ではまったく認められず、また OMP も40%程度減少している。2.4 DMP と2.6 DMP はほぼ20%減少している。これにたいし、2.4.6-TMP は逆に13%ほど増加している。しかし、平衡液の各スポットのカウント数の合計は原水溶液のそれに比べて16%ほど減少しており、木材によるメチロールフェノールの吸着が認められる。これらのことから、

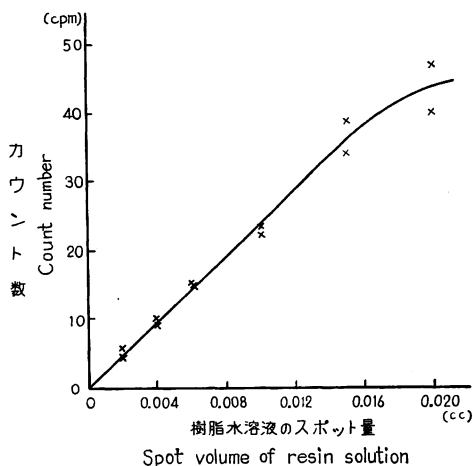
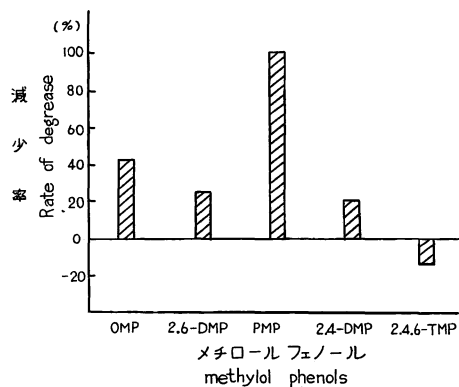


Fig. 7 検量線
Calibration curve.



Remark: An average of three sheet of paper.
Fig. 8 吸着によって減少したカウント数の割合
Rate of count number decrease by adsorbed.

Table 2. 原水溶液および吸着平衡液のペーパーstriップのカウント数
Count number of paper strips of original solution and equilibrium solution

試料の種類 Kind of sample	メチロール フェノール Methylol phenols	カウ ン ト 数 Count number	カウ ン ト 数 Count number	カウ ン ト 数 Count number	カウ ン ト 数 の 合 計 Total count number
		0.003 cc × 10 spots	0.003 cc × 10 spots	0.003 cc × 5 spots	
原 水 溶 液 Original solution	OMP	241 (11)	282 (11)	172 (14)	695 (12)
	2.6-DMP	483 (23)	502 (19)	244 (20)	1,229 (21)
	PMP	150 (7)	151 (6)	59 (5)	360 (6)
	2.4-DMP	448 (21)	637 (24)	275 (23)	1,360 (23)
	2.4.6-TMP	810 (38)	1,078 (40)	464 (38)	2,352 (38)
	Total	2,132 (100)	2,650 (100)	1,214 (100)	5,996 (100)
吸 着 平 衡 液 Equilibrium solution	OMP	157 (9)	151 (8)	94 (8)	402 (8)
	2.6-DMP	384 (21)	317 (16)	209 (17)	910 (18)
	PMP	—	—	—	—
	2.4-DMP	350 (19)	434 (22)	297 (24)	1,081 (21)
	2.4.6-TMP	954 (51)	1,066 (54)	636 (51)	2,656 (53)
	Total	1,845 (100)	1,968 (100)	1,236 (100)	5,049 (100)

Remark: Counting period 30 min.

モノメチロールフェノールとジメチロールフェノールの吸着が認められ、とくにモノメチロールフェノールは原水溶液における組成割合が、ジメチロールフェノールの1/2であるにもかかわらず吸着カウント数は同じである。これはフェノール核に付加したメチロール基が、ジメチロールフェノールより少ないモノメチロールフェノールの方が、比較的木材の内部膨潤表面にはいりやすいのではないかと考えられる。

これにたいし、2.4.6-TMPは吸着平衡液で原水溶液より増加したので、その吸着は確認できない。2.6.4-TMPの生成の理由として、吸着平衡までの時間中に樹脂水溶液のメチロール化反応が若干すすみ、段階的にモノメチロールフェノールからジメチロールフェノール、さらに2.4.6-TMPへと反応が進み生成されたと考えられる。

木材と接着剤による接着界面の形成は、フェノール核に付加したメチロール基の少ないモノメチロールフェノールの方が、ジメチロールフェノールや、吸着が確認できなかった2.4.6-TMPよりも容易で、したがって前者の方が接着に有効な成分と考えられるが、堀岡ら³⁾のデータでは、接着性能はOMPより2.4.6-TMPの方がよかった。これはメチロール化の進んだ2.4.6-TMPの方が、OMPより接着層における三次元網目構造を形成しやすいのではないかと考えられる。

以上の実験から、今後さらに詳細に検討されなければならない点は、分子の大きさが吸着におよぼす影響で、これについては、フェノール核がメチレン結合した多核体のノボラックタイプの樹脂を用いて、実験をおこないたいと考えている。また、この実験で系中に共存していた水酸化ナトリウムの影響は、木材が難燃処理薬剤等で処理されている場合の吸着におよぼす影響とともに検討したいと考えている。吸着媒の木材側からは、すでに吸着されている吸着水の影響について検討をおこなう予定である。さらに、フェノール系の樹脂におけるリグニンとの強い結びつきについては、木材とフェノール系樹脂との相互作用を、ミクロに検討するうえで重要であると考ええる。

IV. 摘 要

木材による水溶液からのレゾールタイプのフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の吸着について実験した。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の濃度は、樹脂の不揮発分を基準として表示した。不揮発分の測定のために、樹脂は¹⁴C-フェノールを含むフェノールとホルムアルデヒドから合成し、不揮発分の放射線をG.M. カウンターで測定し、吸着量はカウント数の差から決定した。

エゾマツ辺材の木粉(60~80メッシュ)は約12%の含水率に調湿して用いた。

吸着条件は次のとおりである。0.5gの木粉は20ccの樹脂水溶液中に20℃で24時間浸漬した。

得られた結果は次のとおりである。

- (1) 吸着平衡時間は Fig. 5 に示した。
- (2) 吸着等温線は Fig. 6 に示した。

木材によって吸着された見かけの不揮発分の量は、0.40%の樹脂水溶液の濃度において、木材1gあたり(絶乾換算)約 2.5×10^{-2} gであった。

吸着分子の断面積(フェノール分子の値を用いた)から計算した見かけの吸着面積は、 0.29×10^6 cm²であった。これはフェノール樹脂の吸着が木材の内部膨潤表面でおこなわれたことを示す。

しかしながら、この実験では吸着された樹脂の成分(メチロールフェノール)については解析できない

ので、さらにメチロールフェノールの吸着をペーパークロマトグラフィーによって測定し、メチロールフェノールの量は展開したスポットをカウントして決定した。

個々のメチロールフェノールの吸着量は、原水溶液と吸着平衡液の組成割合の差とカウント数の減少から決定した。

その結果、モノメチロールフェノールとジメチロールフェノールの吸着が認められた。

文 献

- 1) STAMM, Alfred, J. and Merrill A. MILLETT: The internal surface of cellulosic materials. J. Phys. Chem., **45**, p. 43, (1941)
- 2) 後藤輝男・梶田 茂: 注入木材に関する研究 (1), 木材研究, **11**, p. 29, (1953)
- 3) 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**, p. 131, (1963)
- 4) LUCE, J.E. and A.A. ROBERTSON: The sorption of polymers on cellulose. J. Polymer Sci., **51**, p. 317, (1961)
- 5) 中戸莞二・白石信夫: 木材へのポリビニルアルコールの吸着について (1), 木材誌, **11**, p. 104, (1965)
- 6) 佐藤詢一: 繊維素繊維に対するザリゲニンの収着, 織学誌, **20**, p. 467, (1964)
- 7) 瀬戸正二: フェノール樹脂初期縮合物の二次元ペーパークロマトグラフィー, 高分子展望 11 集, 高分子化学刊行会, (1954)
- 8) TARKOW, H. and C. SOUTHERLAND: Interaction of wood with polymeric materials (1). F.P.J., **14**, p. 184, (1964)
- 9) WEATHERWAX, R.C. and H. TARKOW: Adsorption of poly (vinyl acetate- C^{14}) on smooth geometrically simple surface. J. Polymer Sci. part A, **2**, p. 4697, (1964)

Adsorption of ^{14}C -Phenol-Formaldehyde Resin on Wood Surface

Akio ÔKURO⁽¹⁾

(Résumé)

The adsorption of resol type phenol-formaldehyde resin from aqueous solution by wood has been investigated.

The concentration of phenol-formaldehyde resin indicated was based on non-volatile content of resin. For the measurement of non-volatile content, resin was prepared from formaldehyde and ^{14}C -labelled phenol, radio activities of the non-volatile substances were measured by G.M. counter, and the amount of the adsorbed substances was determined with the difference of the counts.

Wood flour (60~80 mesh) of Yezo spruce sapwood (*Picea jezoensis* CARR.) was conditioned to be of 12% moisture content.

The adsorbing condition was as follows: 0.5 g of wood flour was immersed in 20 cc of

Received February 27, 1969.

(1) Wood Improvement Research Unit, Wood Improvement Section, Wood Technology Division.

the resin aqueous solution at 20 °C for 24 hours.

The results obtained were as follows:

- (1) The rate of adsorption is shown in Fig. 5.
- (2) The adsorption isotherm is shown in Fig. 6.

The apparent amount of non-volatile substances adsorbed by wood was approximately 2.5×10^{-2} g per gram of wood (oven-dry basis) at the 0.40 % concentration of resin aqueous solution.

The apparent adsorption area calculated from cross section of adsorbed molecule (calculated in terms of phenol) was 0.29×10^6 cm².

This value indicated that phenol-formaldehyde resin was adsorbed on swollen internal surface of wood.

From this experiment, however, it was not clear that methylol phenol was adsorbed by wood.

In this respect, the adsorption of methylol phenols was measured by paper-chromatography, and the amount of methylol phenol was determined by counting the run of flow of spots.

The adsorption of methylol phenols was determined by the difference between the composition of original solution and equilibrium solution, and the decrease in count numbers.

Consequently, it was recognized that mono-methylol phenols and di-methylol phenols from the resin aqueous solution were adsorbed by wood.