

木材の存在下におけるレゾールの硬化について

大 黒 昭 夫⁽¹⁾Akio ÔKURO: On the Curing Process of Resoles in
the Presence of Wood

要 旨: 木材をレゾール型フェノール樹脂(以下レゾールと略)で処理した材料の性質は、レゾールの縮合度や硬化度などに影響されると言われてきた。しかし、最近のレゾールの分析方法の進歩に伴い、これまでの縮合度にとどまらずその分子量分布のちがいやそれを構成するメチロールフェノールの同定も可能になってきた。

本研究では、レゾールによる木材の材質改良に資するため、これら新しい分析法を用い、低分子量側にピークをもつレゾール(LR)と高分子量側にピークをもつレゾール(HR)を合成し、それら単独並びに、それらを木材に適用した場合(木材-レゾール混合系)の硬化過程を検討した。

なお、硬化度の追跡には、加熱による重量変化に基づく重量硬化指数(WCI)と、硬化物のアセトン抽出分の赤外スペクトルから求めたメチロール指数($D\ 1,000\text{cm}^{-1}/D\ 1,610\text{cm}^{-1}$)およびIR指数($D\ 820\text{cm}^{-1}/D\ 1,000\text{cm}^{-1}$)を用いた。その際、メチロール指数はLR, HR, およびそれらの混合系のすべてに、IR指数はHRおよびその混合系に、WCIはLRの混合系にそれぞれ適用できた。

これら硬化度の追跡から、1核体を中心とするLRは、レゾールの活性基であるメチロール基と木材との間の親和性の大きいことがみられ、また、木材中への浸透性の容易さから木材の樹脂処理に適したレゾールであり、3核体を中心としたHRでは、LRに比べて硬化が容易であることなどから接着性のよいレゾールであることがわかった。

1. 緒 言

木材とレゾール型フェノール樹脂(以下単にレゾールと略)との複合材料における寸法安定性、化学的耐久性、機械的性質は、レゾールの縮合度、硬化度などによって影響を受けると言われている⁷⁾。とくに縮合度の小さい樹脂は木材との親和性が良く、寸法安定性を与える。これに対し、縮合度の大きい樹脂は木材の孔隙部分への浸透にとどまるが、いわゆる三次元網目構造をとる樹脂形成能は大きいといわれている⁵⁾⁶⁾。

これまでレゾールの縮合度の判定は、粘度、水和度、樹脂の不揮発分などの測定によっていたが、これらはいずれも本来の意味の縮合度を測定する方法とはいえない。レゾールの生成反応と硬化反応には、フェノール核にホルムアルデヒドが付加しメチロール基が生成する付加反応と、メチロール基同志が反応して多核化していく硬化反応が含まれている。さらにメチロール基の付加位置や付加数のちがいが、レゾールの硬化挙動に影響を与えるといわれている⁴⁾。したがって、これまでの縮合度に加えてこれらのちがいがわかればレゾールの性質をより具体的に表わすことができ、複合材料の性能への影響も知ることができると考えられる。

この研究では、反応条件を変えて合成したレゾールの縮合度およびメチロール基の付加位置、数などの同定を、おもにゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略)を用いて測定した。レゾールへのGPCの応用はDUVAL²⁾、柘植ら¹³⁾によってすでに試みられている。試料は低分子量側にピークを持

つレゾール（以下 LR と略）と高分子量側にピークを持つ レゾール（以下 HR と略）で、この分子量分布のパターンのちがいが、木材-樹脂系の硬化にどのような影響を与えるかを調べることを目的とした。

この研究を行うにあたり、適切な助言をいただいた 耐候処理研究室長 高木 純氏、当研究室員の方が、GPC の測定に便宜をお図りいただいた 接着接合研究室長 松本庸夫氏の各位に厚くお礼を申しあげる。

2. 実験方法の検討

2.1 硬化度の測定法

レゾールの硬化過程を追跡するには硬化物の強度を測定する方法、溶剤抽出による重量法、赤外分光法（以下 IR 法と略）によるものなど幾つかの方法がある⁸⁾。

レゾールは、硬化の過程で活性基のメチロール基どうしが反応してジメチレンエーテル結合を形成し、さらに脱ホルムアルデヒド反応でメチレン結合に進み、三次元網目構造を形成し硬化していく。またレゾールが木材に適用されたとき、木材の活性基とレゾールの活性基との間に水素結合、エーテル結合などの形成が考えられる。このようにメチロール基はレゾール中において重要な役割を演じていると考えられるため、おもに活性基の変化を追跡できる IR 法を用いて実験を行った。IR 法でレゾールの硬化過程を追跡する場合、レゾール単独では硬化樹脂を粉末とし、KBr と混合して錠剤をつくり、IR スペクトルをとった。

木材にレゾールを混合した混合系（以下混合系と略）では、この硬化試料をそのまま KBr 錠剤とすると、木材の赤外吸収が樹脂のそれと重なるので、樹脂のみのスペクトルをとる必要がある。このような混合系から硬化樹脂を分離する方法としては、溶剤による抽出が一般的であり、ASTM (D-494-46) をはじめ、ほとんどがアセトンを用いている。しかしアセトンは硬化樹脂の溶解能力が不十分で、硬化度の高い樹脂では抽出される成分が少なく十分な解明ができない。

殿谷ら¹⁰⁾はこの点を改良するため、ノボラック樹脂で、樹脂溶解能力の大きい高沸点溶剤を用い、抽出率をもって樹脂の硬化度の評価を行っている。この方法をレゾールに適用することができれば、硬化について多くの情報が期待されるので、この方法についても若干の検討を行った。

2.2 溶剤抽出法

レゾールは HR を用い、試料は約 1 g をアルミ箔上にとり精秤した。加熱温度、時間はそれぞれ 140°C、2～60 分間で通風乾燥器中で硬化させた。硬化樹脂はペースト状の時はそのまま、粉碎可能の時は十分粉碎し、ソックスレー抽出器を用い、殿谷らと同じくまずアセトン (b. p. 56.5°C) で 20 時間抽出した。抽出溶液は KBr と混合し、アセトンを揮散させたのち錠剤とし、日立 EPI-G 3 型赤外分光光度計で IR スペクトルを求めた。抽出残渣は真空下でアセトンを揮散させたのち重量を測定し、抽出前の重量との差を抽出量とした。抽出率は硬化終了時の樹脂重量に対する割合で求めた。アセトン抽出後抽出残渣はメチルセロソルブ (b. p. 124°C) で 40 時間抽出し、アセトンの場合と同様に処理した。さらにシクロヘキサノン (b. p. 156°C) で 30 時間抽出した。

これらの抽出分の IR スペクトルを Fig. 1 に示した。また関連する吸収帯の帰属を Table 1 に示した。Fig. 1 の a は加熱前のレゾールで、b は加熱初期のアセトンによる抽出率 70% の時の抽出分のスペクトルで、両者のパターンに基本的な差は認められない。またこのパターンは樹脂の抽出がほとんどみ

Table 1. 吸 収 帯 の 帰 属
Assignment of absorption bands

波 数 Wave number (cm^{-1})	帰 属 Assignment	備 考 Remark
2800~2950	C H	Aliphatic
1720	C=O	COOH
1650	"	Oxidation of methylene
1610	C=C	Benzene ring
1590	"	"
1380	C—C H ₃	
1050	C—O—C	Dimethylene ether
1000	C—O	Methylol
880	C H	Out of plane, aromatic, isolated H
820	"	Out of plane, aromatic, adjacent 2 H
760	"	" " " 3, 4 H
690	"	" " " 5 H

られなくなるまで続く。cは30分以上の加熱を行った樹脂のアセトン抽出溶液を濃縮して得られたものである。このスペクトルをみると矢印で示した $1,380\text{ cm}^{-1}$, $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近および $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収があらたにみられ、Fig. 1 にはのせてないが $2,840\text{ cm}^{-1}$, $2,900\text{ cm}^{-1}$ の吸収がすどくなる反面、レゾールの特性吸収は平坦となり、硬化樹脂のジメチレンエーテル結合が切れて、メチル基、キノンメチド型あるいはアルデヒド基などを持つ分解生成物が抽出されてきたものと考えられる。また $2,840\text{ cm}^{-1}$, $2,900\text{ cm}^{-1}$ の吸収もメチル基の存在をうらづけている。

アセトン抽出分の場合、アセトンの揮散が容易に行われスペクトルにもアセトンの吸収がみられない。しかし、メチルセロソルブ、シクロヘキサノン抽出分では、これらの溶剤の揮散が容易でないため、抽出分を KBr と混合したのち、真空中、 60°C で長時間加温し溶剤の揮散を行った。d はメチルセロソルブ抽出分で、アセトンで抽出されなかった樹脂分の、より硬化の進んだ成分と考えられ、e はシクロヘキサノンの抽出分で、アセトン、メチルセロソルブで抽出されなかった成

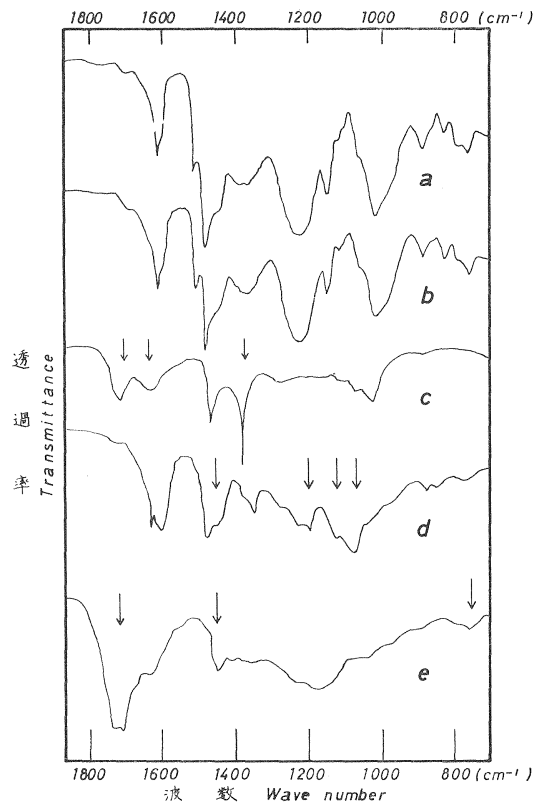


Fig. 1 レゾールおよび溶剤抽出樹脂の IR スペクトル

IR spectra of resole and solvent extractives of cured resin.

a : Un-cured resole, b : Acetone extractives of cured resin, c : Acetone extractives of hard cured resin, d : Methylcellosolve extractives of cured resin, e : Cyclohexanone extractives of cured resin, * ↓ : Adsorption of solvent.

Table 2. ペーパークロマトグラフィーで同定されたレゾールのカウント数
Elution counts of various components in resole identified
by paper chromatography

カウント Count	化 合 物 Component
17~19	多 核 体 Poly-nuclear phenols
19~21	4 核 体 Tetra-nuclear phenols
21.7	テトラメチロールフェノール 3,5,3',5'-Tetra-methylol-4,4'-dihydroxydiphenyl methane
21.8	フェノールフタロール 2(Bis(4-hydroxyphenyl))methyl benzyl alcohol
21~22	2, 3 核 体 Di-, Tri-nuclear phenols
22~26	1 核 体 Mono-nuclear phenols
25.2	オルトメチロールフェノール <i>o</i> -Methylol phenol
26.7	フェノール Phenol

分のそれぞれのスペクトルである。

しかし、d および e に矢印で示した位置に溶剤によるとみられる吸収が残った。これは抽出分とこれら溶剤の結びつきが強いと考えられる。したがって、これらのスペクトルからは $1,380\text{ cm}^{-1}$ のメチル基、 $1,650\text{ cm}^{-1}$ および $1,720\text{ cm}^{-1}$ のメチレン基の酸化による吸収が確認できたのみであった。これらのことからアセトンより高沸点の溶剤による樹脂成分の IR 法による分析は今後別に検討することとし、この報告では柘植ら¹⁴⁾の方法によって樹脂の硬化過程を追跡することとした。

2.3 分子量分布の測定

レゾールの分子量分布のパターンと共に、それを構成するメチロールフェノールの分離同定ができれば、レゾールの性質をより明らかにすることができる。そのため GPC による分析を試みた。

使用機種は Waters 社 502 型、カラムの組合わせはボラゲル 10^3Å , $10^2\text{Å} \times 2$, 10^4Å , 溶剤はテトラヒドロフラン (THF), 検出は示差屈折率計 (室温) によった。GPC では目的とする物質が入手できれば、その物質の溶出するピークのカウント数を測定することにより同定することができる。しかしレゾールを構成する各成分を合成することは困難なため、ピークのカウントを中心に溶出液を分取し、分取試料をペーパークロマトグラフィーで分析する方法でメチロールフェノールを同定した⁹⁾。Table 2 にこの結果を示す。

このカウントを用い実際に合成条件を変えて得た種々のレゾールについて分子量分布を求め、さらにメチロールフェノールの同定を行い、次に述べる合成法で 1 核体を中心とした LR と、3 核体を主体とし、それ以上の多核体から構成されている HR の 2 つのレゾールを試料とした。

3. 実験方法

3.1 試 料

3.1.1 レゾールの合成

フェノール：ホルムアルデヒドのモル比は 1:2 とし、ホルムアルデヒドは 37% ホルマリンを用いた。触媒は水酸化ナトリウムを 0.07 モル用いた。GPC によるレゾールの分子量分布の実験から、LR は常温から 70°C に 30 分間で温度をあげ、その温度で 30 分間反応させて得た。また HR は常温から還流温度に 30 分間で達するよう加熱し、その温度で 60 分間反応させて得た。これらのレゾールを希塩酸で中和後、

LR はロータリーエバポレーターを用い、外浴温度 40~50°C、減圧下で水分、未反応フェノールおよびホルムアルデヒドなどをできるだけ除いた。HR は中和によってレゾール層と水層とが分離するので、水層を除いた後水で十分洗った。フェノール樹脂の不揮発分を測定する温度条件としては、通常 135°C が用いられている。しかし本実験では加熱条件を変えてレゾールの硬化過程を追跡するため、100 mg の試料を用い、100°C、48 時間の条件で不揮発分を求めた。その結果 LR で 38%、HR では 65% の値が得られた。

3.1.2 木材試料

エゾマツ辺材 (*Picea jezoensis* Carr.) (気乾容積重 0.45) を水、アルコール・ベンゼン混液の順に 10 時間ずつソックスレー抽出器で抽出した。実験に供した木粉は 100~140 メッシュ、含水率 6.4% のものであった。

3.2 試料調整と硬化方法

レゾール単独の試料は直径 2 cm のアルミ箔の皿に約 100 mg を採取し精秤した。混合系の試料調整は、木粉の全乾重量に対して不揮発分で 10~50% のレゾールをメタノール溶液として加え混合した。混合系については、たとえば LR を 10% 混合した時 W-LR-10、HR を 50% 混合した時 W-HR-50 のように表わす。混合後、加えたメタノールに相当する重量だけ真空下で乾燥した。乾燥した混合系の試料は木粉の全乾重量で 100 mg に相当する量をアルミ箔の皿に採取し精秤した。

加熱硬化は通風乾燥器で行った。加熱温度、時間は LR で 120, 140, 160°C で 1~25 分、HR で 100, 120, 140°C で 1~25 分とした。なお加熱時間が短いため、乾燥器に試料を入れた時の温度低下は 2°C 以下、30 秒以内に所定の温度になるようにし、所定の温度になった時を加熱開始時間とした。

3.3 硬化度の測定法

3.3.1 アセトン抽出法

アセトン抽出は柘植らの方法¹⁴⁾で行い、これらについて IR スペクトルの測定に供した。

すなわち加熱処理された試料は重量測定後、レゾール単独の場合はアルミ箔上にうすく広がって硬化しているので、アルミ箔ごと秤量びんに入れ、混合系は試料のみを秤量びんに入れ、アセトン 5 ml を加え室温下で一昼夜抽出した。IR スペクトル測定にはこの上澄液を用いた。

3.3.2 IR スペクトル測定法

IR スペクトルは日立 EPI-G 3 型赤外分光光度計を使用し、すべて KBr 錠剤法で測定した。錠剤中の試料濃度はベンゼン核の吸収である $1,610\text{ cm}^{-1}$ の透過率が 40~50% になるように調整した。吸収強度はベースライン法で求め、目的とした吸収位置のベースラインの引き方と、関係するピークの位置は矢印で Fig. 3 と 4 の中に示した。

レゾール単独で硬化させた試料は平工製作所製の TI-500 型粉碎機で 200 メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。

溶剤抽出分はその溶液を KBr に加え、真空下で溶剤を揮散させたのち錠剤とした。

3.3.3 縮合度指数

IR 法で測定したレゾールの硬化度を示すものとして縮合度指数が報告されているが¹²⁾¹⁴⁾、このうちメチロール基の減少を利用した次の 2 つの指数について検討した。

IR 指数は *p*-置換フェノールの特性吸収である 820 cm^{-1} を内部基準として、 $1,000\text{ cm}^{-1}$ のメチロール

基の吸収の減少を示すものであり、(1) 式で表わされる。

$$\text{IR 指数} = \frac{D_{820 \text{ cm}^{-1}}}{D_{1,000 \text{ cm}^{-1}}} \dots\dots\dots (1)$$

D : 吸光度

またメチロール指数はベンゼン核の 骨格振動である $1,590 \text{ cm}^{-1}$ と $1,610 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を 内部基準として、メチロール基の吸収の減少を示すものであるが、 $1,610 \text{ cm}^{-1}$ の方が基準として 安定しているとの報告¹⁶⁾もあるので、この吸収を用いた。これを (2) 式で示した。

$$\text{メチロール指数} = \frac{D_{1,000 \text{ cm}^{-1}}}{D_{1,610 \text{ cm}^{-1}}} \dots\dots\dots (2)$$

3.3.4 硬化による樹脂の重量変化

以上述べた指数のほかに、重量の変化もレゾールの硬化を示す 1 つの指数と考えられるので、(3) 式で表わしたような重量硬化指数 (Weight cure index, 以下 WCI と略) についても検討した。

$$\text{重量硬化指数} = \frac{x}{x_t} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

x : 採取試料樹脂中の不揮発分の重量

(測定条件, 100°C , 48 時間, 試料重量 100 mg を基準とする)

x_t : t 時間加熱後の試料重量

4. 実験結果と考察

4.1 レゾールの分子量分布と IR スペクトルについて

LR および HR の GPC カーブを Fig. 2 に示した。LR には 25.4 カウントのシャープなピークと 23 カウントのピークがあり、Table 2 から *o*-メチロールフェノールを主体とする 1 核体成分で構成されていることがわかる。HR は 17~22 カウントのブロードなピークを持ち、3 核体を主体とし、それ以上の多核体を含んだ成分から構成されている。また Fig. 3 の a に LR, Fig. 4 の a に HR の IR スペクトルを示した。

LR は 760 cm^{-1} , 820 cm^{-1} の吸収が HR に比べて顕著で、また $1,000 \text{ cm}^{-1}$ のメチロール基の吸収も大きく、GPC, ペーパークロマトグラフィーによる分析結果とあわせて、*o*-メチロールフェノール、*p*-メチロールフェノール、2,4-ジメチロールフェノールなどの 1 核体の存在が認められる。また 690 cm^{-1} の

吸収が弱く、フリーのフェノールはかなり除かれていることを示している。

HR は 880 cm^{-1} の 3 置換体、 $1,050 \text{ cm}^{-1}$ のジメチレンエーテル結合の吸収が目立ち、GPC の結果とあわせて多核体であることを示している。

4.2 重量硬化指数

LR 系の各温度における加熱時間と WCI の関係を Table 3 に、HR 系の場合を Table 4 に示した。さらに Fig. 5 に LR と W-LR-50 の場合を、Fig. 6 に HR および W-HR-10 の場合をそれぞれ示した。Fig. 5 お

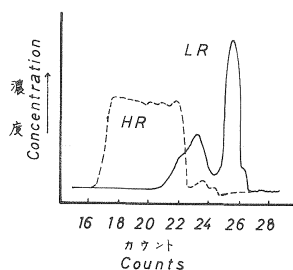


Fig. 2 レゾールの GPC カーブ
GPC curves of resoles.

* LR : The resole consisted of low molecular weight phenols.

** HR : The resole consisted of high molecular weight phenols.

Table 3. 加熱条件と重量硬化指数
Heating condition and Weight cure index (WCI) of LR

加熱条件 Heating condition		試料の重量硬化指数 WCI of samples		
Temperature (°C)	Time (min.)	LR	W-LR-10	W-LR-50
120	5	85.0	79.6	94.2
	10	89.5	81.0	105.8
	15	96.9	89.4	110.0
	20	92.6	92.0	111.7
	25	101.1	93.2	119.9
140	4	82.0	96.3	102.0
	6	96.8	98.1	108.3
	8	97.5	95.5	112.5
	10	99.7	103.0	102.8
	15	102.5	103.0	126.9
160	1	71.5	88.7	98.0
	2	82.5	107.6	103.1
	3	91.7	109.0	112.3
	5	103.1	112.2	125.6
	10	103.2	123.2	145.0

Table 4. 加熱条件と重量硬化指数
Heating condition and Weight cure index (WCI) of HR

加熱条件 Heating condition		試料の重量硬化指数 WCI of samples		
Temperature (°C)	Time (min.)	HR	W-HR-10	W-HR-50
100	5	70.9	92.1	102.1
	10	71.8	92.6	101.4
	15	78.4	95.4	104.1
	20	81.6	96.1	106.6
	25	86.0	92.5	103.8
120	1	71.5	94.8	102.1
	3	80.0	98.0	104.1
	5	85.6	100.0	107.1
	7	85.5	100.8	107.3
	10	88.0	98.9	105.0
140	1	79.3	104.1	101.6
	2	85.3	100.0	105.7
	3	86.1	104.6	108.0
	4	86.2	106.6	108.5
	5	86.8	108.5	106.4

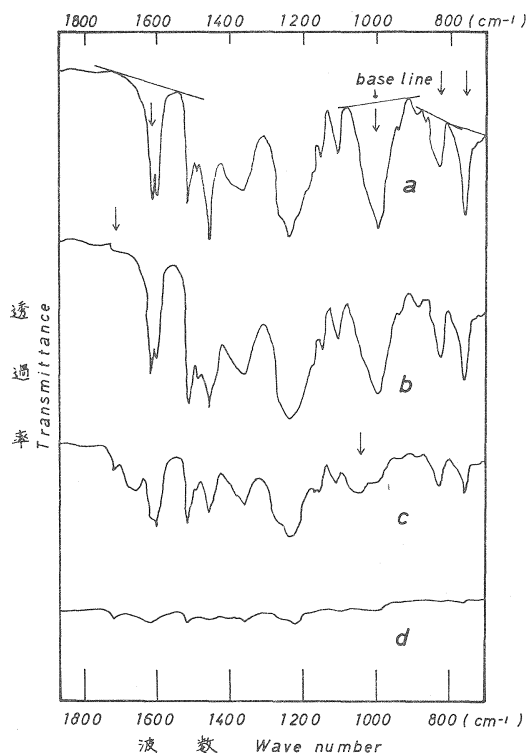


Fig. 3 低分子量レゾール (LR) の IR スペクトル

IR spectra of resole consisted of low molecular weight phenols (LR).

a : Un-cured resole, b : Cured resin, c : Acetone extractives of cured resin and wood powder mixture (W-LR-50), d : Acetone extractives of cured resin.

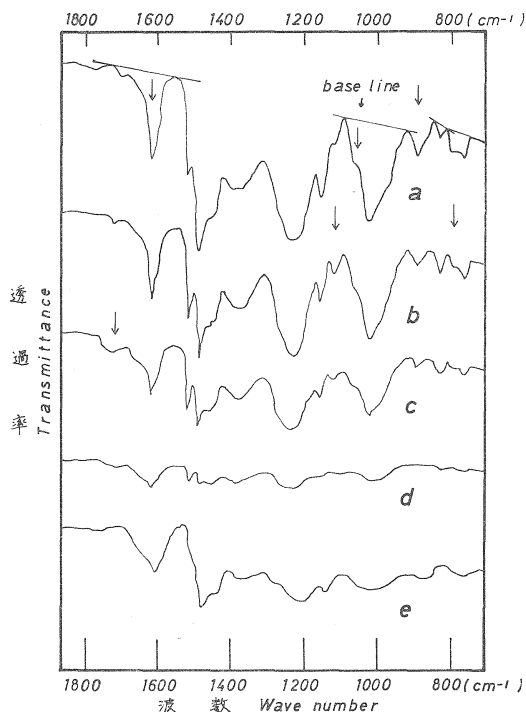


Fig. 4 高分子量レゾール (HR) の IR スペクトル

IR spectra of resole consisted of high molecular weight phenols (HR).

a : Un-cured resole, b : Cured resin, c : Acetone extractives of cured resin and wood powder mixture (W-HR-10), d : Acetone extractives of cured resin and wood powder mixture (W-HR-50), e : Hard cured resin.

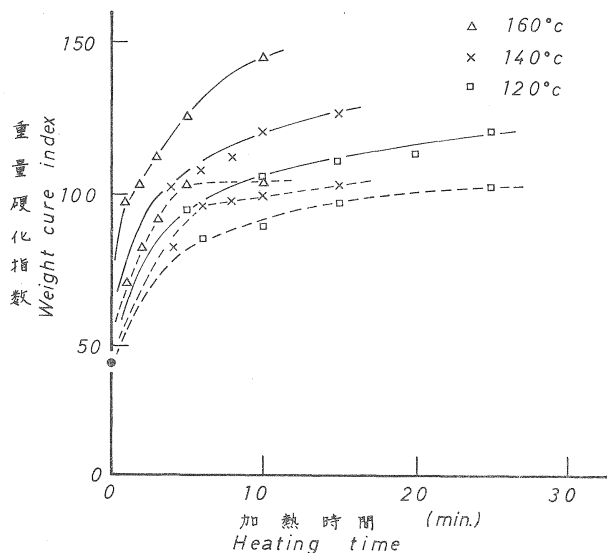


Fig. 5 加熱時間と LR の重量硬化指数 (WCI)

Heating time and Weight cure index (WCI) of LR.

- * --- LR : Resole consisted of low molecular weight phenols.
- ** — W-LR-50 : Wood powder and LR mixture.
- *** • WCI of original resole.

よび 6 の中で加熱時間 0 の所に示した黒点は, LR および HR の原液のものの WCI である。

LR の WCI をみると, 硬化温度が高いほど短時間で 100 に達し, この加熱時間の範囲では 100 を少しこえる程度である。HR では 100°C の場合を除いて 85 程度で頭うちになる傾向がみられる。これは LR の加熱による反応生成物の放出がこの加熱温度の範囲内では温度が高いほど早くなり, さらに HR より平衡にいたる時間が長く, 反応生成物の放出がより長く行われることが可能なためと考えられる。

これに対し HR の場合 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ の加熱温度では LR に比べて樹脂の形成が早い, 反応生成物の放出が困難になり, 低い WCI にとどまったものと考えられる。

一方, 混合系の WCI をみると W-LR 系では 30% 以上の高含脂率で温度が高いほど WCI が大きくなる傾向がみられ, 160°C では 150 近くまで上る。これに対し, W-HR 系では温度による差はほとんどなく, 100 前後でとどまっている。このように混合系の WCI が W-LR-10 の場合を除きレゾール単独より大きいのは, 混合系での木材の存在が反応生成物の放出を容易にするためと考えられる。とくに W-LR 系で高含脂率の WCI が W-HR 系に比べて大きくなる傾向については, LR が木材中で反応性に富む挙動を示す結果と考えられる。

しかし一方で, W-LR-10 の WCI は Table 3 に示されているように, $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ ではレゾール単独と同じ程度にとどまり, 160°C ではレゾール単独と高含脂率の場合の中間の値を示すにとどまる。このように LR の低含脂率の場合レゾールの大部分が木材実質中に吸着され⁹⁾¹⁰⁾, その結果硬化の活性基であるメチロール基の反応が 160°C 以下ではより困難になり, WCI が小さな値にとどまったと考えられる。これらの点については今後さらに検討を加えたい。

4.3 IR 法による追跡

4.3.1 IR スペクトル

IR 法によるレゾールの硬化過程は CONLEY¹¹⁾, 山尾ら¹⁶⁾ によって詳しく研究されており, 用いたレゾールの IR スペクトルもこれらの文献値と一致している。

LR についてみると, Fig. 3 の b は 140°C , 6 分のレゾール単独硬化物, c は 160°C , 10 分の W-LR-50 からのアセトン抽出物, d は 160°C で 10 分以上加熱したレゾール単独硬化物からのアセトン抽出分の IR スペクトルである。b では硬化前のレゾールの a のパターンが大部分残っているが, $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近に樹脂の酸化によるとみられるごくわずかの吸収が現われている。c になると $1,000\text{ cm}^{-1}$ のメチロール

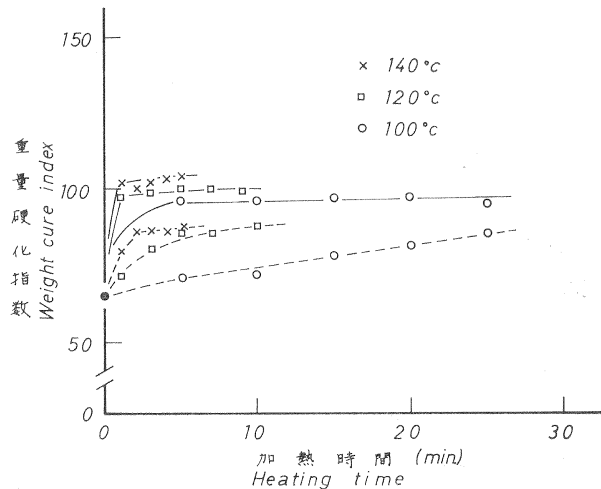


Fig. 6 加熱時間と HR の重量硬化指数 (WCI)
Heating time and Weight cure index (WCI) of HR.

- * --- HR : Resole consisted of high molecular weight phenols.
- ** ——— W-HR-10 : Wood powder and HR mixture.
- *** • WCI of original resole.

基よりも $1,050\text{ cm}^{-1}$ のジメチレンエーテル結合の吸収が大きくなり、メチロール基の縮合が進んでいることを示している。d ではほとんどアセトンに溶出していないことを示している。

HR についてみると、Fig. 4 の b は 140°C 、5 分のレゾール単独硬化物、c は 140°C 、5 分の W-HR-10 からのアセトン抽出物、d は 140°C 、5 分の W-HR-50 からのアセトン抽出分の IR スペクトルである。e は 140°C 、30 分加熱し硬化を十分行った樹脂そのものの IR スペクトルである。HR の場合多核体の成分が主体であり、硬化が進行しても b では硬化前の a のスペクトルにくらべてベンゼン核の *m*-置換体とみられる 790 cm^{-1} の吸収が 760 cm^{-1} の吸収のショルダーになるのと、帰属不明の $1,120\text{ cm}^{-1}$ 付近のショルダーが吸収ピークとなるなどの変化がみられるが、メチロール基の吸収をはじめ $760\sim 880\text{ cm}^{-1}$ の特性吸収帯に大きな変化がみられない。しかし $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近の樹脂の酸化によるとみられる吸収は、混合系の硬化樹脂のアセトン抽出分である c のスペクトルにみとめられるのに対し、b より硬化の進んだ樹脂単独の e ではあまり明確でない。これはアセトンにより抽出される樹脂および酸化の影響を受けたものが抽出されやすいためと考えられる。また、d は c より含脂率の高い混合系からのアセトン抽出分のスペクトルであるが、Fig. 3 の d と同じようにアセトンにはほとんど溶出しておらず、c より硬化が進んでいることを示している。しかし d より硬化の進んだ樹脂そのものの e のスペクトルでは、樹脂の特性吸収がまだ認められることから、アセトン抽出による樹脂の硬化の評価には一定の限度がある。

4.3.2 メチロール指数

Fig. 7 にレゾールおよび混合系の加熱時間とメチロール指数の関係を示した。LR 系では W-LR-10 を除いてほぼ同じ傾向を示し、HR 系ではレゾールも混合系もともに加熱時間に対するメチロール指数の変化がそれぞれほぼ同じ傾向を示したので、LR 系では W-LR-10 と W-LR-50 を、HR 系では HR を示してある。LR 系では温度によるメチロール指数の差がはっきりしている。これは Fig. 3 の a でみられるようにメチロール基の吸収をはじめ 760 cm^{-1} 、 820 cm^{-1} の吸収がシャープであり、メチロール基の付加位置が比較的同じメチロールフェノールから構成されており、これらのメチロール基がジメチレンエーテル結合に進むためと考えられる。

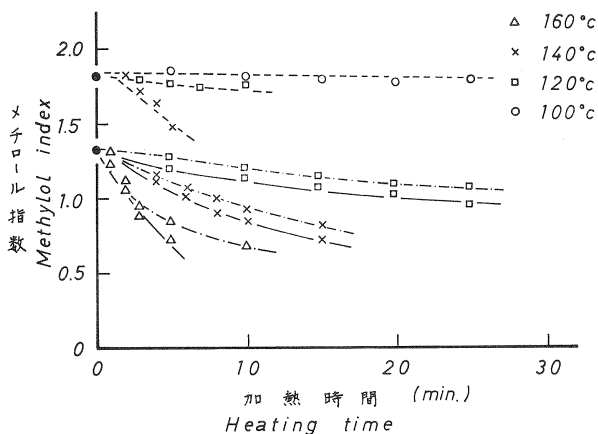


Fig. 7 加熱時間とメチロール指数
Heating time and Methylol index.

* --- HR. ** --- W-LR-10. *** --- W-LR-50.
**** • Methylol index of original resole.

これに対し、HR 系では Fig. 4 の a に示したようにメチロール基の吸収がブロードであると共に、メチロール基が縮合したジメチレンエーテル結合の $1,050\text{ cm}^{-1}$ の吸収もはっきりみられる。これは多核体の様々なメチロールフェノールを含んでいることを示し、メチロール基の縮合反応よりもジメチレンエーテル結合がメチレン化していく反応の方が大きいことによると考えられる。

Fig. 7 の中で加熱時間 0 の所に示した黒点はそれぞれ HR と LR の原

液のメチロール指数である。

また HR と LR の指数の大きさのちがいはレゾールの構成成分のちがいに由来するものであり、これは IR 指数でも同じである。

4.3.3 IR 指数

Fig. 8 にレゾール単独の加熱時間と IR 指数の関係を示した。Fig. 9 に混合系の場合を示したが、LR では W-LR-10 を除いて加熱時間に対する IR 指数の変化がほぼ同じなので W-LR-10 と W-LR-30 を示した。HR では混合系の変化がほぼ同じなので W-HR-10 の場合について示してある。これらはメチロール指数と同様に加熱時間と共にメチロール基の減少を示している。

Fig. 8 および 9 の中で加熱時間 0 の所に示した黒点はそれぞれ HR, LR の原液の IR 指数である。

LR の IR 指数はメチロール指数と同様に温度による差がはっきり出ているのに対し、HR の差はそれほど大きくない。しかし HR 系ではメチロール指数よりも IR 指数の方がその差がわずかに大きかった。

LR の混合系では、W-LR-10 の 140°C の IR 指数と W-LR-30 の 120°C の IR 指数がほぼ同じになり、W-LR-10 の硬化が他の W-LR 系と同じ硬化を示すためには約 20°C 高い温度を必要とするのがみられた。

4.3.4 各指数の関係について

IR 法による硬化度の判定は、LR 系ではメチロール指数、IR 指数ともよく適用できたのに対し、HR

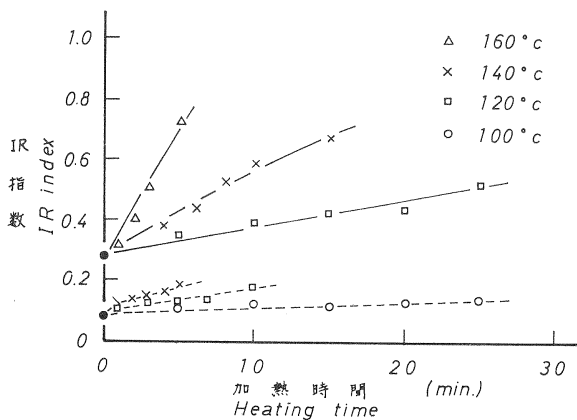
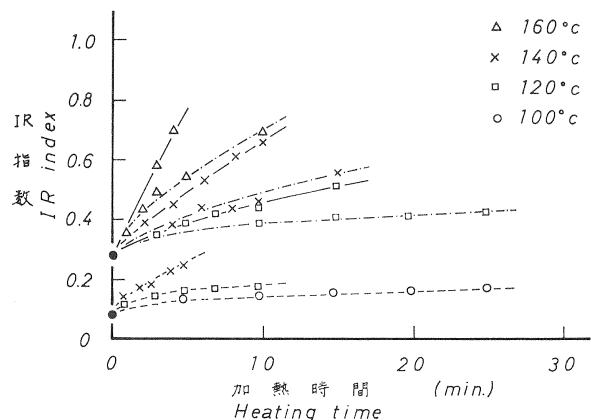


Fig. 8 加熱時間と IR 指数
Heating time and IR index.
* — LR
** --- HR
*** • IR index of original
resole.

Fig. 9 加熱時間と IR 指数
Heating time and IR index.
* --- W-LR-10
** — W-LR-30
*** --- W-HR-10
**** • IR index of original
resole.



系では、両指数とも各温度における硬化度の差は小さかったが、IR 指数の方がわずかにメチロール指数より適しているようであった。これは HR のメチロール基の吸収がブロードで、硬化によるメチロール基の吸収の変化が小さいことによるためと、IR 指数の基準の 820 cm^{-1} にもともとメチロール基の吸収も含まれており、その変化が $1,000\text{ cm}^{-1}$ のメチロール基の吸収の変化速度より小さいためと考えられる¹⁴⁾。

これらのメチロール指数および IR 指数では加熱時間と共に指数は変化しているのに対し、WCI は加熱時間の初期で頭打ちになることがみられ、HR 系ではとくに顕著であった。

レゾルシノール樹脂の場合、常温で硬化させた樹脂と加熱硬化させた樹脂とでは、その粉碎試料の 105°C での加熱減量は前者の方が大きい¹⁴⁾。レゾールでは HR が LR に比べて硬化が早く、レゾルシノール樹脂の常温硬化の試料と同じく縮合の過程で生成された水分などが硬化樹脂中にトラップされたことによると考えられる。

これらの結果から、WCI は W-LR 系で IR 法と同じ傾向を示し、簡便な縮合指数として用いることができると考えられる。

5. 摘 要

最近、レゾールの分析方法の進歩に伴い、これまでの縮合度にとどまらず、その分子量分布のちがいを、さらにはレゾールを構成するメチロールフェノールの同定も可能となった。本研究ではこれらの新しい知見をもとに、木材の存在下におけるレゾールの硬化について主として IR 法で検討を行った。

レゾールの分析には GPC を用い、*o*-メチロールフェノールを主成分とする 1 核体からなる LR と、3 核体およびそれ以上の多核体からなる HR の 2 種のレゾールを合成した。

レゾール単独、およびレゾールの 10~50% の含脂率の混合系の試料は LR 系では $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、HR 系では $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ で、1~25 分加熱硬化させた。

硬化試料の硬化度は、加熱による重量変化に基づく WCI と、硬化物のアセトン抽出分の IR スペクトルから求めた IR 指数 ($D\ 820\text{ cm}^{-1}/D\ 1,000\text{ cm}^{-1}$) とメチロール指数 ($D\ 1,000\text{ cm}^{-1}/D\ 1,610\text{ cm}^{-1}$) によって評価した。

アセトン抽出による IR 法での評価は、LR 系では両指数が適用できたのに対し、HR 系ではメチロール指数よりも IR 指数の方が適するようである。

アセトン抽出で評価できるのは初期の硬化であるため、さらに高沸点の溶剤による抽出を試みたが、抽出分と溶剤の結び付きが強く IR 法では十分検討できなかった。

WCI は、レゾール単独の場合、LR で 160°C 、HR で 140°C で速やかに一定の値に達し、HR の見かけの硬化は容易である。混合系では LR の低含脂率の場合を除いて、レゾール単独のときよりも高い WCI の値を示した。これは、木材がレゾールの硬化に伴う反応生成物の揮散を容易にするためと考えられる。なお LR の低含脂率の場合、WCI が低いのは LR と木材の親和性が大きいため硬化が困難になったものと考えられる。

木材との親和性の大きい LR は、複合材料の性質に影響を与えることが期待され、硬化の容易な HR は、フェノール樹脂の欠点とされている高い硬化温度を下げるための手がかりを与えるものと考えられる。

引用文献

- 1) CONLEY, R. T. : J. Appl. Polym. Sci., 9, 1117~1126, (1965)
- 2) DUVAL, M., B. BLOCK and S. KOHN : *ibid.*, 16, 1585~1602, (1972)
- 3) FREEMAN, J. H. : Analytical Chemistry, 24, 955~959, (1952)
- 4) 福田明徳・壺谷修造・久保田小三郎・堀内 光 : 第 20 回熱硬化性樹脂研究発表会 (要旨集), 52~56, (1970)
- 5) 後藤輝男・梶田 茂 : 木材研究第 11 号, 29~41, (1953)
- 6) ————・————— : 同 上 第 15 号, 24~37, (1955)
- 7) 村山新一 : プラスチック材料講座 (1), フェノール樹脂, 日刊工業新聞社, 例えば pp. 228~229, (1962)
- 8) ———— : 同 上, p. 161
- 9) 大黒昭夫 : 林試研報, 223, 1~10, (1969)
- 10) ———— : 同 上, 230, 143~154, (1970)
- 11) ———— : 未発表
- 12) REED, C. E. and G. D. FVAVEO : Modern Plastics, 40, 102~106, (1963)
- 13) 柘植盛男・宮林達也・田中誠之 : Japan Analyst, 23, 16~21, (1974)
- 14) 柘植盛男・田中誠之 : 同 上, 20, 1111~1116, (1971)
- 15) 殿谷三郎・坂口善彦・瀬戸正二 : 第 21 回熱硬化性樹脂講演討論会予稿集, 26A, (1971)
- 16) 山尾正義・貫井繁雄・山田忠和・田中誠之 : 工化誌, 74, 2571~2576, (1971)

On the Curing Process of Resoles in the Presence of Wood

Akio ÔKURO⁽¹⁾

Summary

The curing process of resoles in the presence of wood was studied by infrared spectroscopy (IR).

Two types of resoles were synthesized under different conditions of reaction temperature and reaction time. One type of resole consists of the lower molecular weight phenols (mono-nuclear phenols: LR) and the other type consists of the higher molecular weight phenols (tri-, ~ poly-nuclear phenols: HR). Identification of methylolated phenols in the resole was carried out by gel permeation chromatography (GPC).

Resoles and mixtures of resole and wood powder were cured by heating with the temperature ranging from 100 to 160°C for varying times.

The IR spectrum of the acetone extractives of the cured sample was obtained by using the KBr tablet method. The absorbance (D) is determined by the baseline method.

The degree of condensation in the sample was revealed by use of the IR index (D 820 cm^{-1}/D 1,000 cm^{-1}) or the Methylol index (D 1,000 cm^{-1}/D 1,610 cm^{-1}).

For further investigation of the condensation reaction, the extraction of the cured samples was attempted by means of the solvents having a higher boiling point than acetone. However, the characteristic peaks of the IR spectrum were not discriminated for the band because of the solvation between solvent and extractives.

In the case of the resoles, the rate of the curing reaction of HR was faster than that of LR. However, the curing temperature of LR was 20°C higher than that of HR.

In the case of the resole and wood powder mixtures, the rate of the curing reaction of the mixtures with a low resin content of LR was slower than those with a high resin content. It was assumed that the curing reaction was retarded due to a interaction of LR with wood. Because of mono-nuclear phenols, LR is adsorbed into the wood substance relatively easily. In the case of the low resin content, it can be assumed that a large portion of the resole was adsorbed into the wood substance. This means that active methylol radicals for the condensation reaction in the resole were adsorbed into the wood substance. Therefore, the adsorbed methylol radicals possessed the necessary condensation energy higher than the non-adsorbed methylol radicals.

It may be concluded that, 1) the resole consisting of lower molecular weight phenols is suitable for the purpose of wood impregnation, since it has a strong affinity for wood, but it requires a high level energy for complete curing in wood, 2) the resole consisting of higher molecular weight phenols is a suitable resin for wood adhesives, since it easily forms the resole-resole bond.

Received August 26, 1980

(1) Wood Utilization Division