

木材類の接着に関する研究

第7報 アセトン・ホルマリン樹脂の構造(その1)

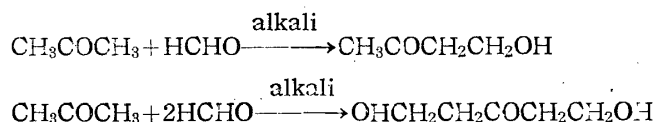
木材化学第3研究室 後藤良造・片桐孝夫

(昭和31年11月28日受理)

Ryōzō GOTŌ and Takao KATAGIRI: Studies on Adhesion for Woods. VII. On the Structure of Acetone-Formaline Resin I.

筆者等の一人後藤は前報¹⁾までに、アセトン・ホルマリン樹脂の接着剤への応用に関する種々の研究をしてきた。その結果アセトン1モルに対し、ホルマリン2モルを反応させてできる初期縮合物を、さらに重合させた樹脂が接着剤として非常によいという結論に達した。しかしこの樹脂の基礎的な問題については、これまで国内は勿論、外国においてもあまり研究されていなかった。

アセトンに対するホルマリンの反応が、アルカリ性媒間でメチロールアセトンを生じ、



これが更にアルカリによつて、二次的に縮重合反応を行い、不溶・不融の樹脂状物質をつくることは、古くから研究されている²⁾。しかし、現在この初期縮合物の組成の研究は詳しく行われておらず、またこのものの縮重合反応機構に関する研究も、殆んど進展されていない。従つて筆者等は、この接着性の良い樹脂の初期縮合物が、主としてどのような化合物であるかを究明するために、これの分離と分析とを行い、さらにその重合反応機構を幾分でも明かにしようとして研究を進めた。

先ず筆者等はクロマトグラフ法を用いて、この樹脂の初期縮合物の組成・構造を明かにした。その結果、初期縮合物はジメチロールアセトンを主成分とすることを確認し、さらに各成分物質の構造をも明らかにした。

1 初期縮合物の分離と分析

1. 1 試料の調製

試料はアセトン1モルと、ホルマリン2モルとの混合物を、軽快に回転するカキマゼ機を取りつけた三ツ口フラスコに入れ、一方の口から温度計を、他方の口はコルクせんてとめた。コルクせんの口からアルカリ触媒として、30%カ性ソーダ水溶液を加え、反応温度を50°C、水素イオン濃度をPH 8にたもつて、ホルマリン臭のなくなるまで強力にかきまぜ、反応をおこなわせた。反応後、試料はこれを50°C以下で注意して減圧濃縮し、無水リン酸デシケーター中で減圧下に一昼夜放置、乾燥した。反応時間、要したカ性ソーダ液の量、色、性状および

物理定数は次表 1・1 のようである。

Table 1. 1

試 料 Sample used		反応時間 Reaction time (hrs)	触 媒 Catalyser 30% NaOH (c.c.)	生 成 物 の 色, 性 状 External appearance of product	物 理 定 数 Physical constants	
CH ₃ COCH ₃ (mol)	HCHO (mol)				n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
1	2	6	7	黄色, 透明, 粘質液 yellowish transparent viscous syrup	1.4896	0.970

1. 2 分 離

上に得た試料は, メチロールアセトン類似体の混合物と考えられるから, まずこれを分離しなくてはならない。そこで筆者等はクロマトグラフ法をこれに適用した。試料は淡黄色透明の粘液であるから, これをクロマトカラムに直接かけて, そのまま分離することは, クロマトカラムの着色層が得られず, 分離がすこぶる困難であるから, これを着色誘導体へ導き, 色別できるようにしなくてはならない。この試料は強いカルボニル基の反応を呈するから, カルボニル基の反応試薬として特殊の着色沈澱 (赤かつ色一黄色) を生じる 2,4-ジニトロ・フェニルヒドラジンを使用し, 試料をヒドラゾンとして, シリカゲルを吸着体としたクロマトカラムで分離した。

a) 2,4-ジニトロ・フェニルヒドラゾン*) の生成

試料 1 g に対し, 2 N 塩酸に飽和した 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン約 200 c.c. を加え, 氷室中に約 1 週間貯蔵した。これで沈殿はおおよそ完了する。これを口別し, 極希塩酸で洗い, さらに水洗してのち, デシケーター中で減圧乾燥させた。

b) クロマトグラフの試料調製

上で得られた 2,4-D.N.Ph. 約 3 g を, 約 200 c.c. のベンゼンに溶かし (これは大体飽和溶液となる), これを分離に使用した。

c) クロマトグラフ用展開液

種々の予備試験を行い, その結果展開液は,

(A) ベンゼン: 四塩化炭素: 酢酸エチルの比 (容量比) が 1 : 1.5 : 2 の混合液と,

(B) ベンゼン: 石油エーテルの比が 1 : 1 の混合液

とを用いた。勿論ここに使用したベンゼン (bp. 80-1°C), 四塩化炭素 (bp. 76-7°C), 酢酸エチル (bp. 77-8°C), 石油エーテル (bp. 63-70°C) はそれぞれ精製したものである。

d) 分離の操作

クロマトカラムとして, 内径, 5 cm. 長さ 40 cm. のガラス管に, シリカゲル (80-100 メッシュ) を約 30 cm. の高さにつめたものを使用した。このカラムに 1, 2, b, でつくつた, 2,4-D.N.Ph. 試料 50 c.c. をそそぎ, これが吸着し終るのをまつて, 展開液 (A) を流し込んだ。一回の分離に用いた展開液は約 300-400 c.c. であつた。最初の吸着帯は 3 部できた。しかしこれを 1.2. e. に記載してある方法で脱着させ, 再び同じ方法で分離をおこなうと, 各吸着帯

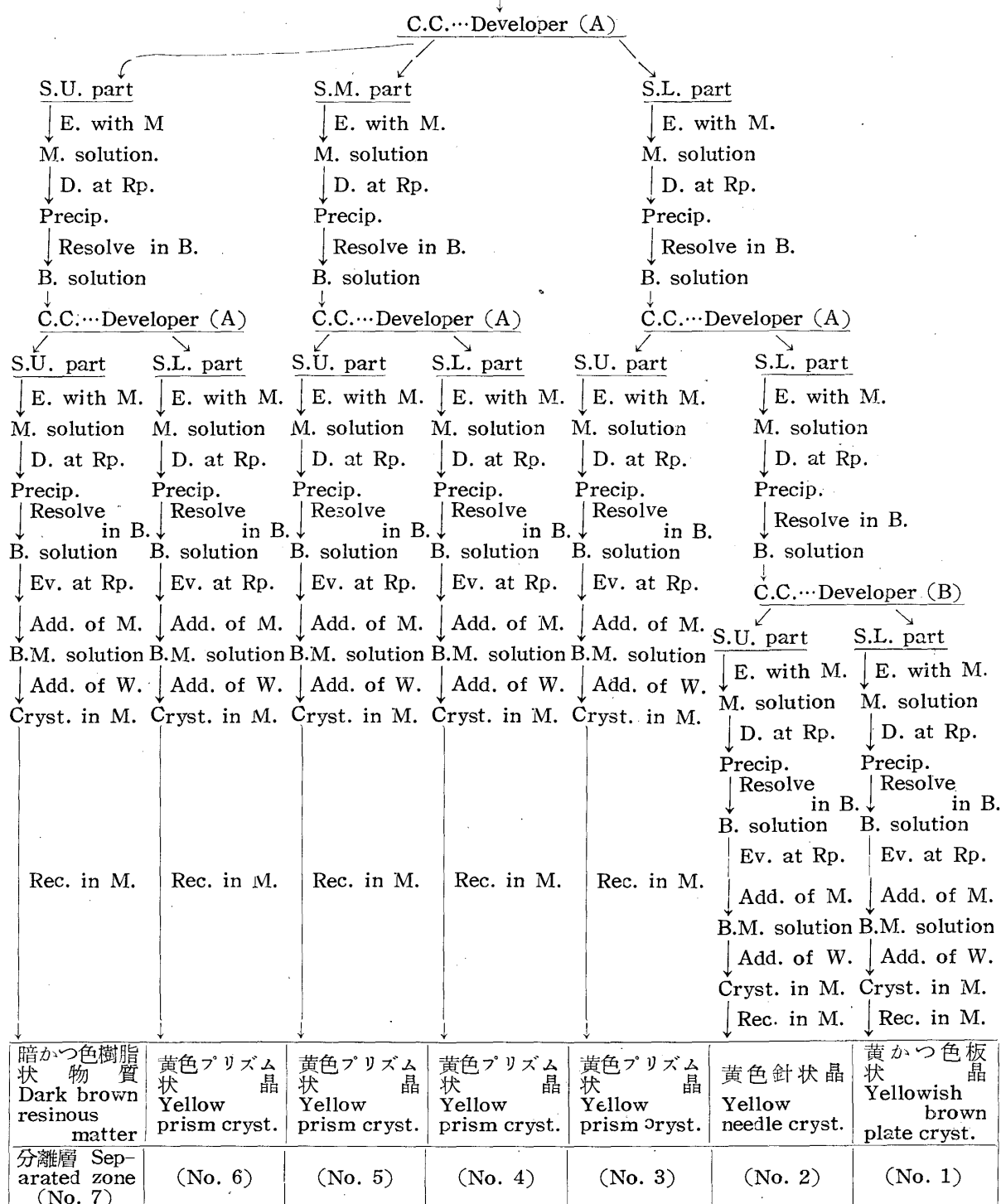
*) 2,4-ジニトロ・フェニルヒドラゾンを以後 2,4-D.N.Ph. と略記する。

Table 1. 2

クロマトグラフ法による分離の模式図

Scheme of Chromatographic separation procedure

B. solution of 2.4-D.N.Ph.



Abbreviation : ...Add : addition, B. : benzene, C.C. : chromatographic column, D. : drying, Cryst. : crystal, E. : elution, Ev. : evaporation, M. : methanol, Precip. : Precipitate, Rec. : recrystallization, Rp. : reduced pressure S.U. part : separated upper part, S.M. part : separated middle part, S.L. part : separated lower part, W. : water

はさらに2分して、計6部となつた。このうち1部は展開液(B)によつて、さらに2部に分れ、総計7部となつた。しかしこの7部のうち1部だけは、樹脂状粘着物質で、分析を行うことができなかった。

e) 脱着および再結晶

2.4-D.N.Ph. を含むシリカゲルは、これを各層ごとに切り取り、そのおのおのをメタノールで吸着色の消失するまで洗つた。このようにして、各層の2.4-D.N.Ph. は、メタノールに溶けて抽出された。この抽出液はおのおの別個に約50°Cで減圧乾燥させた。これらのものは、シリカゲルの微量を含有するから、これをさらにベンゼンで抽出した。このようにして得られた各層(3部)のベンゼン溶液は、これをさらに1, 2, d, の操作に従つて、クロマトカラムにかけ、分離した。すると前述のように、初めの各層は、さらに2層に分れ計6部となつた。6部に分れた各部をおのおの上記と同様にメタノールで抽出し、減圧乾燥後さらにベンゼンで抽出し、各部のベンゼン抽出液は、これをさらに減圧濃縮してメタノールに溶かし、微量の水をこれに加えて結晶を析出させた。析出してきた結晶は、これをメタノールから再結晶して、融点を測定した。最初に分離された3層のうち、下層の部分から分れてきた2層のうちの下層の部分は、これを新たに展開液(B)を使用して分離したところさらに2層に分離した。

このようにして精製された単一の2.4-D.N.Ph. は、無水リン酸を入れたアプデルハルデン乾燥器で、60°Cに保ちながら、重量が一定になるまで減圧乾燥させた。乾燥後はこれを無水リン酸入りのデシケーター中に貯蔵した。

今上記してきた分離・脱着の操作を表示すると、表1, 2のようになる。

以上の操作を約20数回繰返して、分析用試料を得た。

1.3 分 析

1, 2, d, および1, 2, e, の両操作によつて、試料3gから得られた2.4-D.N.Ph. の分析用試料は約9gで次の7種類に分離できた。その色、性状、融点、収量、収率は次表1, 3に示すようである。

ここに分離して得られた結晶の融点は、スクールおよびメイの簡易微量融点測定装置³⁾を用

Table 1. 3

分 離 層 Separated zones (No.)	色, 性 状 External appearance of product	融 点 M.P. (°C)	収 量 Yield (g.)	収 率 Yield (%)
1	黄かつ色板状晶 yellowish brown plate cryst.	168	0.35	3.8
2	黄かつ色針状晶 yellowish brown needle cryst.	168	7.62	84.7
3	黄色プリズム状晶 yellow prism cryst.	167	0.30	3.3
4	〃	166	0.18	2.0
5	〃	163	0.16	1.8
6	〃	163	0.15	1.7
7	暗かつ色樹脂状物質 dark brown resinous matter	—	0.24	2.7

いて測定したもので、これに使用した温度計は、純粋なショウノウおよびアセトアニリドで補正されたものである。ここに示した融点は、いずれも非常に鋭敏で、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内であつた。これら6種類の結晶は、融点 163°C から 168°C の間のものであるが、同融点のものはこれを混融試験して、すべて明かに融点降下を示したもので、決して同一物質ではないことが明確なものである。

それでこれら6種類のおのおのについて、分子量の測定、元素分析 (C.H.N.)、およびアルコール性ヒドロキシ基の定量を行つた。

分子量の測定は、微量ラスト法⁴⁾により、精製したショウノウを用いて測定し、元素分析中の炭素C、水素Hは微量プレーグル法⁵⁾に従い、窒素Nだけはドウブスキーの少量法⁶⁾を用いて定量した。またアルコール性ヒドロキシ基は、カール・フィッシャー試薬法⁷⁾で定量した。この方法は酢酸で試料をアセチル化し、生じてくる水をカール・フィッシャーの試薬で定量するものである。すなわち、試料 4~5 mg. をコックの附いた肉厚硬質試験管にとり、これに酢酸 (酢酸 100c.c. 中にフッ化ホウ素 10 g. および 5~6 滴の水を含む) 1 c.c. を加え、これをトルエン槽中で $67\pm 1^{\circ}\text{C}$ に 2~3 時間加温し、放冷後ピリジン 0.5 c.c. を加え、直ちにカール・フィッシャーの試薬で水分を測定し、その量から、含有されるヒドロキシ基を定量するものである。なお実験には常に盲験を行つた。各定量法はすべて10数回にわたつて行われたもので、その結果得られた実測値は、表1.4のようである。

Table 1. 4

分離層 Separated zone (No.)	分子量 (実測値) Molecular weight	元素分析値 (実測値) Elementary analysis (%)			(実測値) OH (%)
		C	H	N	
1	270	44.77	4.89	20.95	5.6
2	310	44.80	5.29	18.48	10.4
3	330	43.89	5.39	16.83	15.0
4	350	45.92	5.95	15.88	9.0
5	400	45.66	5.16	14.45	12.6
6	410	44.99	5.66	13.59	16.7

2 分析結果の考察

試料を分離、分析した結果は、表 1.4 のようである。そこで筆者等は、従来の文献²⁾ から、またこの縮合反応の経過から考えられる幾多の化合物を予想し、この内から表 1.4 の分析値にもつとも近い定数をもつものを選び出してみた。表 2.1 はその一覧である。勿論化合物は各種の 2.4-D.N.Ph. である。

表 1.4 と表 2.1 とを対照比較してみると、近似値ではあるが、
No. 1 はモノメチロールアセトン・2.4-D.N.Ph. に
No. 2 はジメロールアセトン・2.4-D.N.Ph. に
No. 3 はトリメチロールアセトン・2.4-D.N.Ph. に

Table 2. 1

化 合 物 Compound	分子量(計算値) Calculated molecular weight	計算値 Calculated %			(計算値) OH (%)
		C	H	N	
monomethylol acetone 2.4-D.N.Ph.	269	44.62	4.83	20.80	6.3
dimethylol acetone 2.4-D.N.Ph.	299	44.59	5.01	18.87	11.3
trimethylol acetone 2.4-D.N.Ph.	329	43.78	5.16	17.00	15.5
3.5-dimethylol tetrahydro- γ -pyrone 2.4-D.N.Ph.	341	45.75	4.98	16.41	9.9
3.3.5-trimethylol trihydro- γ -pyrone 2.4-D.N.Ph.	371	45.30	5.12	15.09	13.8
3.3.5.5-tetramethylol dihydro- γ -pyrone 2.4-D.N.Ph.	401	44.90	5.23	13.98	16.9

No. 4 は3.5—ジメチロール・テトラヒドロ・ γ ・ピロン・2.4-D.N.Ph. に

No. 5 は3.3.5—トリメチロール・トリヒドロ・ γ ・ピロン 2.4-D.N.Ph. に

No. 6 は3.3.5.5—テトラメチロール・ジセドロ・ γ ・ピロン・2.4-D.N.P に

それぞれ適合することがわかつた。従つてアセトン1モルに対し、ホルマリン2モルを作用させて生成してくる初期縮合物は、表2.2のようである。

Table 2. 2

分 離 層 Separated zone (No.)	単 量 体 Name of monomer	構 造 Structure	含 有 率 Percentage
1	Monomethylol acetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3.4
2	Dimethylol acetone	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $(\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2)$	81.8
3	Trimethylol acetone	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ $(\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_2\text{OH})_3)$	6.7
4	3.5-Dimethylol tetrahydro- γ -pyrone	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{H}_2 \end{array}$ $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{H}_2 \end{array} \right)$	2.5
5	3.3.5-Trimethylol trihydro- γ -pyrone	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$	2.9
6	3.3.5.5-Tetramethylol dihydro- γ -pyrone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{HOCH}_2)_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{H}_2 \end{array}$	2.7

()…異性体 (最近の文献では除外されている)

()…Isomers, being not considered in the recent literature.

Résumé

In the previous of this series, the application of acetone formaline resin as adhesives has been reported¹⁾. And it was concluded, that it was useful resin for adhesives of wood which was polymerized the monomers of 1 mole acetone and 2 moles formaline being condensed by sodium hydroxide solution.

But the basic studies on this resin have done very little untill the present day. It has already been mentioned that the mixture of acetone and formaline was condensed to methylol acetones in alkaline medium and that this methylol acetones were polymerized under the same condition to the insoluble and infusible resinous matter²⁾. But there are few reports on monomer composition, structures of monomers, and the mechanism of polymerization. For this reason, the writers have studied on the basic research of this resin.

In the present work, the structures and the composition of monomer were studied by chromatographic method.

Experimentals and results

- 1) The conversion of monomers to 2,4-dinitro phenyl hydrazones (2,4-D.N.Ph.)
- 2) Chromatographic separation.

The benzene solution of 2,4-D.N.Ph. was induced to the silica gel column which was 40 cm. long and 5 cm. diameter. And the developers were the mixture of benzene, ethyl acetate, and carbon tetrachloride (ratio was 1 : 1, 5 : 2) (A) and the mixture of benzene and petroleum ether (bp. 60°-70°C) (ratio was 1 : 1) (B). The separation procedures are shown in Table 1. 2.

- 3) The elementary analysis of 2,4-D.N.Ph. of monomers was performed by the following methods;

C and H were determined by micro Pregl's method³⁾,

N was micro Deubsky's method⁴⁾ and

OH was estimated by Smith's Karl-Fischer method⁵⁾.

- 4) From above experimental results, the writers have obtained the six monomers and confirmed that the main component in the monomers of acetone formaline resin was dimethylol acetone (See Table 2.2).

文 献

- 1) 野津・後藤・香西；木材研究 4 50, 62 (1950), 8 13, 23 (1952), 9 14, 21 (1952)
- 2) M. Apel & Tollens ; Chem. Ber. 27 1087 (1894)
E.A. Werner ; Proc. Chem. Soc. 20, 196 (1904)
J. Merling & C. Köler ; U.S.P. 989990 (1910)
A. Müller ; Chem. Ber. 54, 1142 (1921)
C. Mannich & W. Brose ; ibid. 55, 3155 (1922)
G T. Morgan, N.J. Megson, & E.L. Holmes ; Chem. & Ind. 319 (1936)

- G.T. Morgan, N.J. Megson, & K.W. Pepper ; J. Chem. Ind. **57** 885 (XVI) (1938).
- 3) G.W. Stahl ; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 545 (1941),
A. May ; Anal. Chem. **21**, 1427 (1949).
- 4) K. Rast ; Chem. Ber. **55**, 1051, 3727 (1921).
- 5) F. Pregl ; “Die Quantitative Organischen Mikro analyse” 4 Afl. s. 18 (1935).
- 6) J.V. Deubsky ; “Verinfachte quantitative Mikro elementaranalyse Organischen Substanzen” s. 11 (1917).
- 7) W.M. Bryant, J. Mitchell, Jr., & D.M. Smith ; J. Am. Chem. Soc. **62**, 1 (1940).