

チオリグニンで増量したフェノールホルム
アルデヒド樹脂の熱分解 (第1報)*

—加熱硬化物の熱重量分析 (TGA) および示差熱分析 (DTA)—

南 ・ 正 院・満 久 崇 磨

Thermal Degradation of Phenol-formaldehyde
resin extended with Thiolignin (1)*

Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential
thermal analysis (DTA) of the cured resin.

Zeong Woun NAM and Takamaro MAKU

Abstract

The thermal degradation course of phenol-formaldehyde resin extended with thiolignin was investigated in air at atmospheric pressure by means of thermoanalytical methods. The sample resins were prepared with the conditions that ratio of thiolignin to phenol was 1.0 in weight and ratio of formaldehyde to phenol was 2.0 in mol., then, were cured by heating at 140°C.

The DTA curves of the cured phenol-formaldehyde resins extended with thiolignin showed two peaks of exothermal reactions at lower temperatures than 550°C. The first exothermal peak (310~340°C) was attributed to thermoxidation of thiolignin, and the second (510~540°C) was done mainly to thermooxidation of phenol-formaldehyde resin. The temperature at first exothermal peak was as follows (ref. Table 1);

PF: L>PF-L>PLF>LF-P

The weight loss of the resins by thermal degradation was less than 50% below 550°C.

1. は じ め に

クラフトパルプ黒液から回収したチオリグニンで増量したフェノールホルムアルデヒド樹脂の熱分解過程を測定した。

代表的な熱硬化性樹脂であるフェノールホルムアルデヒド樹脂は、その熱硬化過程で三次元巨大分子化し、熱可塑性を失う半面、きわめて優れた熱安定性を有するに至る。一方、チオリグニンは、比較的低分子ながら、三次元構造を有し (180~200°C でやゝ可塑化するが)、熱には相当に安定である。したがって、チオリグニンで増量したフェノールホルムアルデヒド樹脂も熱安定性を保持しているものと考えられる。それゆえ、チオリグニン増量フェノールホルムアルデヒド樹脂が優れた接着性能と熱安定性を有することが保

* 本研究は第13回日本木材学会 (1968年4月、京都) での発表内容の一部である。

This work was reported at the 18th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society, April, 1968.

証されるならば、安価な耐熱性接着剤としても利用されるものと考えられる。

チオリグニンをフェノールホルムアルデヒド樹脂の増量剤として利用する方法には、あらかじめフェノールあるいはホルムアルデヒドなどとの反応物として、さらにまた、フェノールホルムアルデヒド樹脂との反応生成物として調製しておくばあいや、単に使用直前にフェノールホルムアルデヒド樹脂に混入するばあいが考えられる。いずれにしても、各成分間の反応については多様な形式が推論され、その反応式を定めることは容易でない。とくに反応物と未反応物の分離すら困難なこのばあいには、反応機構の決定は難しい。筆者らは、複雑多岐にわたる反応式の決定よりも、チオリグニンを含む樹脂の熱硬化過程に重点をおいて検討し、生成した樹脂の熱硬化物の収率、抽出試験、IR 吸収スペクトルの分析結果から、チオリグニン含有樹脂の硬化性や樹脂中におけるチオリグニンの存在様式を考察してきた^{1,2)}。本資料は、それらの研究の延長として、近年、耐熱性高分子材料の開発研究に広く利用されるようになった熱重量分析法³⁻⁷⁾ および示差熱分析法を用いて、代表的な耐熱性樹脂であるフェノールホルムアルデヒド樹脂に対するチオリグニン増量の影響を調べたものである。

2. 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 材 料

チオリグニン (L); 本実験に用いたチオリグニンは、アカマツ (*Pinus densiflora*) 材をクラフト蒸解した黒液を酸性にして生成する沈殿を、さらに硫酸でくり返し洗って精製したものである。分析値は、

$$\text{OCH}_3, 13.37\%; \bar{M}_n = 860 \pm 60$$

フェノール樹脂の増量には、このチオリグニンを 2% NaOH 水溶液で 15% 濃度となるように調製して用いた。

フェノール (P); 市販特級品をそのまま用いた。

ホルムアルデヒド (F); 市販特級品 (37% 溶液) をそのまま使用。

2.1.2 フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PF 樹脂) の調製

フェノール 94.1 g (1 モル), ホルムアルデヒド 162.2 g (2 モル), 20% NaOH 10.0 g を三ツ口フラスコにとり、冷却管、温度計をつけて、80°C 浴上で 2 時間はげしくかく拌して反応させた。

2.1.3 チオリグニン増量フェノールホルムアルデヒド樹脂の調製

チオリグニンで増量したフェノールホルムアルデヒド樹脂の調製には、

- (1) フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PF) にチオリグニン溶液 (L) を混合する; (以下 PF: L)
- (2) フェノール (P) とホルムアルデヒド (F) の反応物 (PF) に L を加えてさらに反応させる; (以下 PF-L)
- (3) L と F の反応物 (LF) に P を加えてさらに反応させる; (以下 LF-P)
- (4) P, L および F を同時に反応させる; (以下 PLF)

の 4 つの方法を用いた。

用いた材料の成分比は Table 1 の通りで、チオリグニンの添加量はフェノール樹脂の接着力をあまり低下させない限界¹⁾と考えられる L/P=1 となるようにした。反応手順を下記に示す。

- (1)' PF: L の調製; 2.1.2 で調製した PF に L 溶液 (15%) を混合した,
- (2)' PF-L の調製; PF の合成反応を 80°C で 1 時間行ない、冷却することなく L 溶液を加えて、ひきつづき 80°C で 1 時間 (計 2 時間) 反応させた,
- (3)' LF-P の調製; 先ず, L と F を 80°C で 1 時間反応させ、つづいて P と NaOH を加えて、さらに 1 時間反応させた。
- (4)' PLF の調製; P, L, F および NaOH を混合し、80°C で 2 時間反応させた。

Table 1. Ratio of chemicals used in preparation of phenol-formaldehyde resin extended with thiolignin and the yields of cured resin.

Resin	Phenol (P) g	37% Formaldehyde solution (F) g	20% NaOH g	15% Thiolignin solution (L) ⁶⁾ g	Yields of cured resin ⁷⁾ %
1. Phenol formaldehyde resin PF ¹⁾	94.1	162.2	10.0	0	49.2
2.* Phenol formaldehyde resin extended with thiolignin					
PF:L ²⁾					24.0
PF-L ³⁾	94.1	162.2	10.0	627.3	25.3
LF-P ⁴⁾					24.2
PLF ⁵⁾					25.5

Reaction temperature, 80°C; Reaction time, total 120 min.

* thiolignin/phenol=1.0 (in weight). formaldehyde/phenol=2.0 (in mol.).

1) Phenol, Formaldehyde and NaOH were stirred for 2 hrs. (PF)

2) The mixture of phenol-formaldehyde resin and solution of Thiolignin (PF:L)

3) Phenol, Formaldehyde and NaOH were stirred for an hour, and thiolignin was added, succeedingly were stirred for an hour. (PF-L)

4) Thiolignin and Formaldehyde were stirred for an hour, Phenol and NaOH were added to it, succeedingly were stirred for an hour (LF-P)

5) Phenol, Thiolignin, Formaldehyde and NaOH were mixed and stirred for 2 hours (PLF)

6) Prepared with 2% NaOH

7) Cured by heating at 140°C. for 3 hours.

2.1.4 熱硬化物（固形樹脂）の調製

Table 1 に示す成分比で2.1.2, 2.1.3 に述べたようにして調製した樹脂液各 20 ml を 300 ml 容ビーカーにとり、140°C 恒温器中に3時間静置して硬化させた。

2.1.5 測定用試料

熱硬化物を乳鉢で粉碎し、その100~200メッシュの部分を用いた。

2.2 熱重量分析 (TGA) および示差熱分析 (DTA)

理学電機株式会社製 TGA-DTA 装置を用いた。加熱速度 20°C/min で空気中で熱分解し、測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1~Fig. 6 に熱硬化物の TGA 曲線と DTA 曲線を示した。DTA 曲線において、基準線より上方が発熱反応で下方は吸熱反応を示す。

Fig. 1 は、フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PF) の TGA 曲線および DTA 曲線である。ゆるやかな吸熱反応にはじまり、140°C あたりから発熱反応に転じ、400~650°C にわたって酸化分解による大きな発熱反応を示す。Fig. 2 は、チオリグニンの TGA および DTA 曲線であるが、酸化分解により重量減少が急速に進行する 240°C および 390°C 近辺で鋭い発熱ピークを示す。そのピークはフェノールホルムアルデヒド樹脂に比べ低温域である。

Fig. 3~Fig. 6 はチオリグニンで増量したフェノールホルムアルデヒド樹脂の TGA, DTA 曲線である。DTA 曲線は、すべて吸熱反応ではじまり、310~340°C および 510~540°C の2ヶ所で発熱ピークを示している。310~340°C の最初の発熱側ピークはチオリグニンの、510~540°C の2番目の発熱ピークはフェ

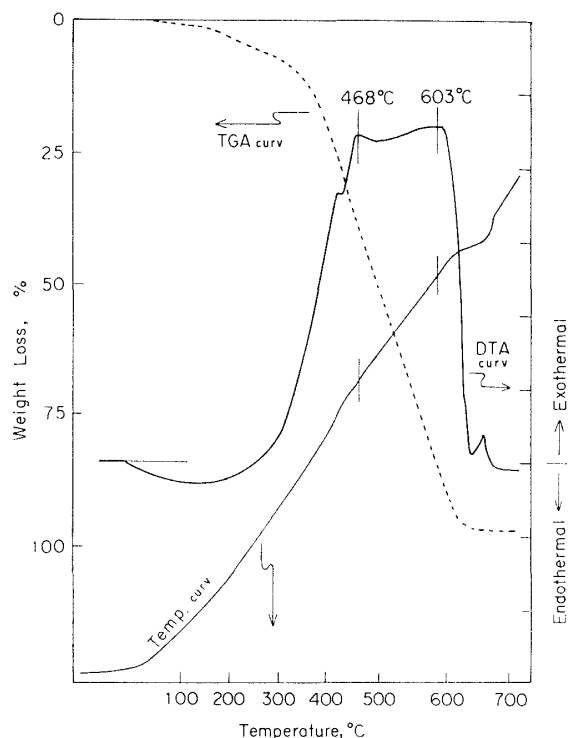


Fig. 1 Thermogravimetric curve and Differential thermal analysis curve for cured phenol-formaldehyde resin (PF). sample, 14.25 mg; heating rate, 20°C/min. in air; DTA sensitivity, $\pm 250 \mu\text{V}$.

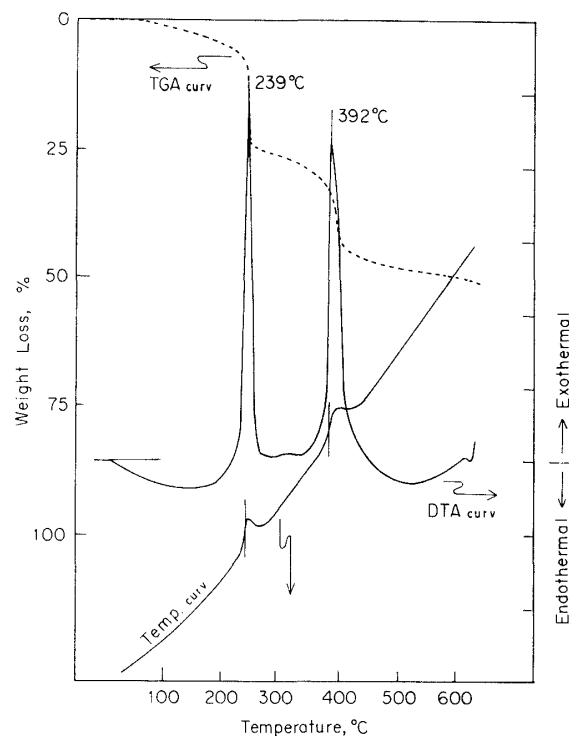


Fig. 2 Thermogravimetric curve and Differential thermal analysis curve for thiolignin (L, solid matter of 15% solution). sample, 13.89 mg; heating rate, 20°C/min. in air; DTA sensitivity, $\pm 250 \mu\text{V}$.

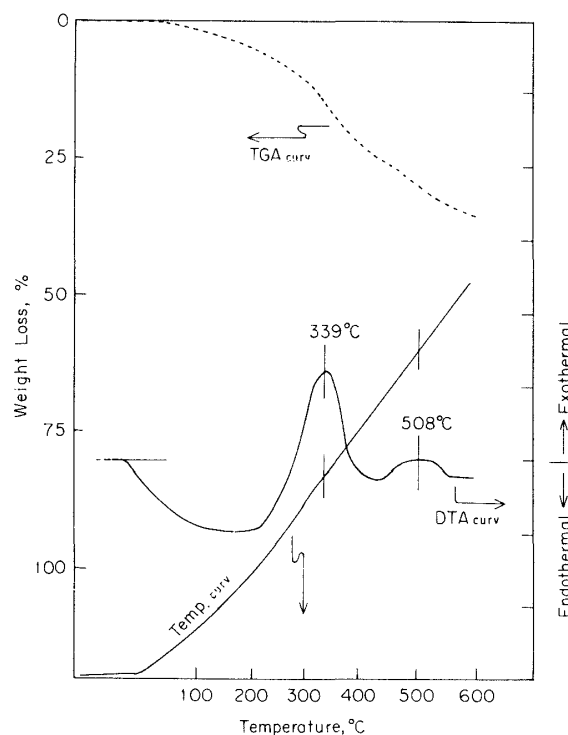


Fig. 3 Thermogravimetric curve and Differential thermal analysis curve for cured phenol-formaldehyde resin extended with thiolignin (PF:L). sample, 14.89 mg; heating rate, 20°C/min. in air; DTA sensitivity, $\pm 100 \mu\text{V}$.

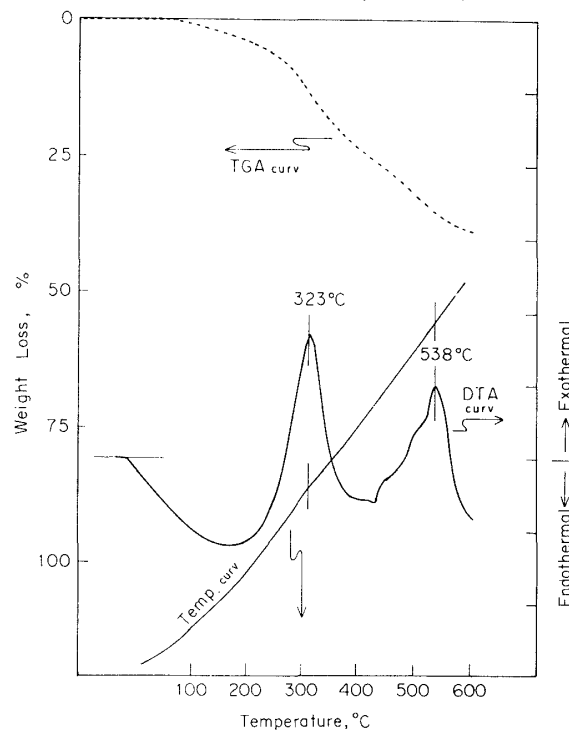


Fig. 4 Thermogravimetric curve and Differential thermal analysis curve for cured phenol-formaldehyde resin extended with thiolignin (PF-L). sample, 14.81 mg; heating rate, 20°C/min. in air; DTA sensitivity, $\pm 100 \mu\text{V}$.

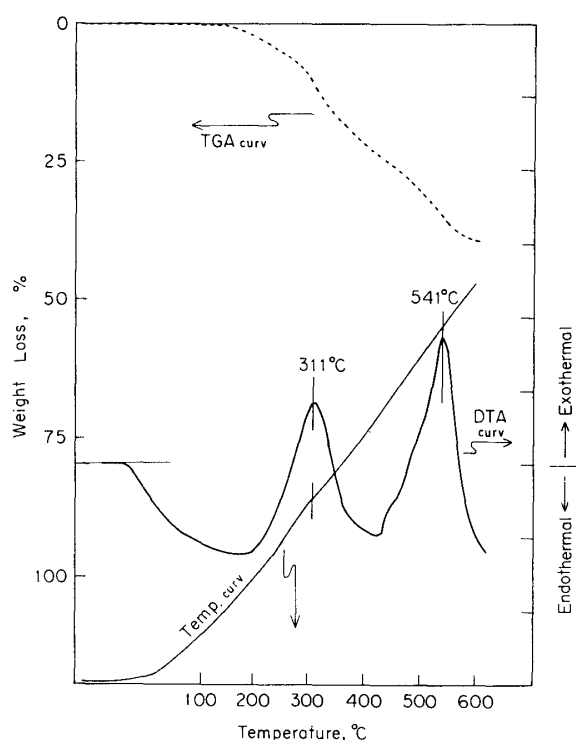


Fig. 5 Thermogravimetric curve and Differential thermal analysis curve for cured phenol-formaldehyde resin extended with thiolignin (LF-P).
sample, 15.04 mg; heating rate, 20°C/min.
in air; DTA sensitivity, $\pm 100 \mu\text{V}$.

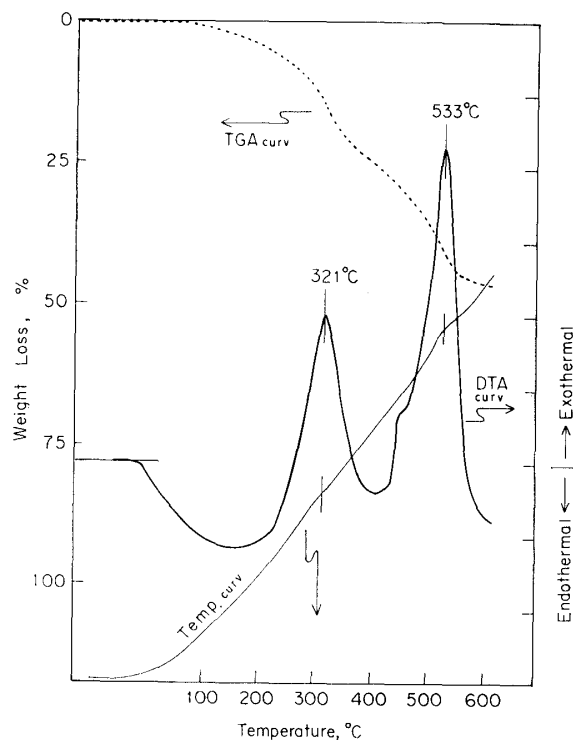


Fig. 6 Thermogravimetric curve and Differential thermal analysis curve for cured phenol-formaldehyde resin extended with thiolignin (PLF).
sample, 15.30 mg; heating rate, 20°C/min.
in air; DTA sensitivity, $\pm 100 \mu\text{V}$.

ノールホルムアルデヒド樹脂の酸化分解による発熱反応を強く反映していると考えられる。最初の発熱側のピークのあらわれる温度は、チオリグニンのみのばあいよりも高温側に移っており (240°C→310~340°C), これはチオリグニンがフェノールホルムアルデヒド樹脂と化学結合, あるいはフェノールホルムアルデヒド樹脂で包まれた形で保護されていることによると考えられる。

また, 最初の酸化分解による発熱ピークのあらわれる温度は,

$$\text{PF: L} > \text{PF-L} > \text{PLF} > \text{LF-P}$$

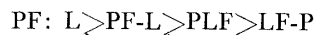
の順に高く, 既報¹⁾の接着性能の傾向と一致する。また, PF: L (Fig. 3) および PF-L (Fig. 4) では最初の発熱ピークが2番目の発熱ピークよりも大きい。これに対し, LF-P (Fig. 5) と PLF (Fig. 6) ではその逆であり, しかも2番目の発熱反応を示す部分の面積の方が大きくなっている。すなわち, LF-P および PLF ではチオリグニンがフェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化反応の阻害要因となっており, フェノール樹脂の熱安定性を低下させている。

しかし, これらの TGA 曲線からわかるように, すべてのばあいについて, 550°C でも重量減少は50%以下にとどまっている。

4. 要 約

フェノールと等量のチオリグニンで増量したフェノールホルムアルデヒド樹脂の熱硬化物を空气中で熱分解し, 熱重量分析 (TGA) および示差熱分析 (DTA) 測定を行なった。

1. チオリグニン増量フェノールホルムアルデヒド樹脂は、560°C までに酸化分解による2つの発熱ピーク (310~340°C および 510~540°C) を示し、第1の発熱ピークはチオリグニンの、第2のそれは主にフェノールホルムアルデヒド樹脂の分解によると考えられた。第1の発熱ピークは、チオリグニンのみの酸化分解で現われる最初の発熱ピークよりも高温度側に移動 (240°C→310~340°C) して現われ、その温度は、



の順に高かった (Table 1)。

LF-P と PLF の増量法では、チオリグニンがフェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化反応を妨げていると考えられ、熱安定性の面からもチオリグニンとホルムアルデヒドの反応が先行するのは好ましくないことが示された。

2. PF: L, PF-L, LF-P および PLF のすべてにおいて 550°C までの重量減少は50%以下であった。

参 考 文 献

- 1) 南 正院, 満久崇磨, 木材研究, **No. 40**, 1 (1967).
- 2) 南 正院, 満久崇磨, 木材研究, **No. 44**, 53 (1968).
- 3) H. C. ANDERSON, Kolloid-Z., **184**, 26 (1962).
- 4) H. C. ANDERSON, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 484 (1962).
- 5) 西崎俊一郎, 不可三晃, 工化, **66**, 382 (1963).
- 6) D. A. ANDERSON, E. S. FREEMAN, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 192 (1959).
- 7) M. KOSÍK, V. LUZÁKOVÁ, V. REISER, A. BLAZÉJ, Fire and Materials, **1**, 19 (1976).