

リグニンの利用に関する研究 (第2報) *

リグニン・フェノール・ホルムアルデヒド反応物の
赤外線吸収スペクトル

南 正 院**・満 久 崇 麿**

Chonwon NAM** and Takamaro MAKU** : Studies on the Utilization of
Lignin (2)*
Infrared Spectra of Resin made from Lignin, Phenol and Formaldehyde

緒 言

前報¹⁾では、紙、パルプ工業において大量に副生するチオリグニンの利用法の一つとして、その樹脂化を行ない、とくに、フェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化が、チオリグニンの共存のもとでも充分に進行し、リグニンのかなりの部分が、アセトン、メタノールなどに不溶化することを知った。

本報では、同じチオリグニンを用いて調製した樹脂中において、リグニンが、どのような形で存在あるいは結合しているのか、フェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化にどのような影響を与えるのかを赤外線吸収スペクトルにより検討した。従来、フェノール、リグニン、ホルムアルデヒドの3成分のうち、2成分間の反応については、いろいろと検討されており^{2,3,4)}、ある程度わかつてきている。しかし、これら3成分が共存しているときには、反応がどのような形で進行するのか、いまだ充分に解明されていない。

たとえば、フェノールホルムアルデヒド反応物とリグニンとの反応、リグニン・ホルムアルデヒド反応物とフェノールとの反応、フェノール・リグニン反応物とホルムアルデヒドとの反応⁵⁾、あるいは、フェノールホルムアルデヒド反応物とリグニン・ホルムアルデヒド反応物との反応などに関する知見はきわめて少ない。これは、リグニンそのものが複雑な構造をもつため、解決に近づきつつあるとはいえ、いまだ完全には明らかでないことと、リグニン反応物と、反応していないものとの分離が困難であることにも起因すると考えられる。とはいえ、リグニンの成形材料や接着剤としての利用には、この方面の研究の充実が不可欠である。本報では、その過渡的な段階として、リグニンがフェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化に与える影響を中心に検討した。

なお、分子量測定にあたって、蒸気圧式測定器の操作法を御教示いただいた当研究所北尾弘一郎教授、佐藤惺助教授に感謝の意を表する。

* 日本木材学会第17回大会 (昭和42年4月) にて発表

** 木質材料部門, Division of Composite Wood

実 験

材 料

材料として、フェノール、ホルムアルデヒド (37%水溶液) は市販特級品を、リグニンはアカマツ材を原料としたトーパリン P (東洋パルプ株式会社商品、硫酸塩法パルプ製造廃液より回収したもの) の寄贈をうけ、後に記すようにして精製したものをを用いた。

装 置

分子量測定は Hewlett Packard 社製 302型 蒸気圧装置を用い、テトラヒドロフランを溶媒に、4点測定法で零外挿値を求めて計算した。メトキシ基は試料 30mg を用いピリジン法で測定し、元素分析は京都大学化学研究所に依頼した。赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) の測定は日本分光株式会社製 402 G 型 (回折格子型) を用い KBr 錠剤 (KBr 500mg/試料 3mg) で行なつた。

試料の調製

1. チオリグニン

トーパリン P を前報¹⁾ と同じく、5%硫酸中で攪拌、汙別した後、純水で洗浄して、収量が一定となるまでこれをくり返した。このものは無定形、褐色の粉末で、ピリジンに完全に溶解した。このものの元素分析値は、

C : 66.20% H : 5.85% で

OCH₃ : 13.4%, 分子量 1,360 ± 60

である。このチオリグニンについて次のような処理を行なつた。

1・1 アルカリ溶液の熱処理

チオリグニンを 2%水酸化ナトリウム水溶液で 15%濃度となるように調製し、この溶液 2ml を 20ml 容ビーカーにとり、140°C 恒温器中に 3 時間静置して、残留する固形分を得た。

1・2 アセチル化

チオリグニン 0.50 g にピリジン 10ml, 無水酢酸 5ml を加え、ときどき振とうして、室温 (15~20°C) で 1 週間放置したのち、400ml の水に注入して、生じた沈殿を汙別し、水で充分洗浄した後、真空乾燥器で常温減圧乾燥した。収量 0.60 g。

2. フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PF)

Table 1 に示す量比で、フェノール、ホルマリン、水酸化ナトリウムを 500ml 容三口セパラブルフラスコにとり、冷却管を付して、磁石式攪拌器で攪拌しながら、80°C で 2 時間反応させ、次の 2 種の試料を得た。

2・1 水に不溶の部分

Table 1 の PF_{2.0} について上記反応終了後反応液 10ml をとり、50倍量の水で希釈して、白色の不溶物を遠心分離し、全量約 1 l の水でくり返し洗浄した。この水に不溶の淡黄色の粘稠物を減圧乾燥した。

2・2 加熱硬化物

Table 1 の組成で調製した各樹脂 2ml を 20ml 容ビーカーにとり、140°C 恒温器中に 3 時間静置し、硬化させた。

Table 1. Chemicals used in synthesis of phenol formaldehyde resin (PF)*.

PF resin	phenol (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	H(%)***
PF _{1.0} **	94.1	81.1	5.0	58.2
PF _{2.0}	94.1	162.2	10.0	48.9
PF _{3.0}	94.1	243.3	15.0	40.7

* : Reacted at 80°C for 2 hrs.

** : Subscript denotes mol ratio of formaldehyde to phenol.

*** : Yields of PF resin cured by heating at 140°C for 3 hrs.

3. リグニン・ホルムアルデヒド反応物 (LF)

Table 2 に示す量比で、リグニン溶液とホルマリンを混合し、80°C で2時間反応させた。この反応液を、ただちに、氷浴で冷却し、冷蔵庫中に保存した。この反応液の一部から、加熱により残留する固形分、酸による沈殿分を得、さらに後者を1・2に準じてアセチル化した。

3・1 加熱による残留固形分

2・2 と同様にして各樹脂 2ml

から固形分を得た。

3・2 酸による沈殿分

反応液 5ml をとり、300ml の水に希釈し、5%硫酸で pH 2 に調整して褐色粘稠物を遠心分離し、水洗をくり返して減圧乾燥した。

収量は反応液に対し12.3%。このものの元素分析値は、

C : 63.73%, H : 5.77% で分子量は $1,430 \pm 50$ である。

3・3 アセチル化

上述 3・2 の沈殿物 0.50 g を前述の 1・2 と同じ方法でアセチル化した。収量 0.62 g。

4. チオリグニン溶液とフェノールの混合液の加熱 (PL)

Table 3. Mixture of phenol and thiolignin solution (PL)*.

	phenol (g)	15% thiolignin (g)
F L	9.41	62.7
L	0.0	62.7

* : The mixture was kept at 80°C for 2 hrs.

減圧乾燥した。収量は混合液に対し 12.9%。

5. フェノール・リグニン・ホルムアルデヒド反応物

5・1 フェノールホルムアルデヒド樹脂にチオリグニン溶液を混合したもの (PF:L)

5・1・1) Table 1 に示した PF_{2.0} に 15% チオリグニン溶液を Table 4 に示す各段階に混合し、これらの各混合液を 2・2 と同様にして硬化させた。

Table 2. Chemicals used in reaction of thiolignin and formaldehyde (LF)*.

	37% formalin (g)	15% thiolignin** (g)
L F	162.2	627.3
L	0.0	627.3

* : Reacted at 80°C for 2 hrs.

** : Dissolved in 2% sodium hydroxide

Table 3 に示す量比でチオリグニンとフェノールを三口フラスコにとり、磁石式攪拌器で攪拌しながら、80°C で2時間保持した。この加熱液 5ml を 300ml の水で希釈、5%硫酸で pH 2 に調整し、生成する沈殿物を汙別して、水洗、

5・1・2) Table 4 に示した PF_{2.0}:L_{1.0} の硬化過程について検討するため、混合液 2ml を 20ml 容ビーカーにとり、140°C 恒温器中で、加熱時間を変えて硬化させ、残留する固形分の収量を求めた (Table 7)。

5・1・3) Table 4 に示した PF_{2.0}:L_{1.0} について硬化温度の影響を見るため、硬化温度を 110, 120, 130, 140, 150°C の 5 段階に変えて、2

時間加熱して硬化させた。そして、残留する固形分の収量を求めた (Table 8)。

5・2 フェノールホルムアルデヒド樹脂の加熱硬化物の粉末に、チオリグニン溶液の加熱残留固形分の粉末を混合したもの (PF+L)

Table 5. Mixture of PF resin and lignin powder.

PF _{1.0} * 2mg L** 1mg	PF _{2.0} * 2mg L 1mg	PF _{3.0} * 2mg L 1mg
------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

* : Powder of the products obtained by heating PF resin in Table 1.

** : Powder of solid prepared by heating 15% thiolignin solution at 140°C for 3 hrs.

ヒド反応液にチオリグニン溶液を加えて、さらに反応させたもの (PF-L)

Table 6・1 に示す量比で、まずフェノールとホルムアルデヒドを水酸化ナトリウム触媒を用いて、80°C で 1 時間反応させ、チオリグニン溶液を加えて、ひきつづき 1 時間反応させた。これらの反応液 5ml を、500ml の水に希釈し、5%硫酸で pH 1.5 に調整し、生成する沈殿を汙別して、水洗、減圧乾燥した。また、これらの反応液を 2・2 と同じ方法で硬化させた。

5・4 フェノール・リグニン反応液にホルマリンを加え、さらに反応させたもの (PL-F)

Table 6・2 に示す量比で、フェノールとチオリグニン溶液を攪拌しながら 80°C に 1 時間保持し、ホルマリンを加えて、ひきつづき 1 時間保持した。以下、5・3 と同じ方法で、沈殿物と硬化物を得た。

5・5 リグニン・ホルムアルデヒド反応液にフェノールを加えて、さらに反応させたもの (LF-P)

Table 6・2 に示す量比で、チオリグニン溶液、ホルマリン、水酸化ナトリウムを攪拌しながら 80°C で 1 時間反応させ、フェノールを加えて、ひきつづき 1 時間反応させた。そして、5・3 と同じ方法で、沈殿物と硬化物を得た。

5・6 フェノール・リグニン・ホルムアルデヒド反応液 (PLF)

Table 6・2 に示す量比で、フェノール、チオリグニン、ホルマリン、水酸化ナトリウムを攪

Table 4. Composition of PF:L resin*.

PF:L	PF _{2.0} (g)**	15% thiolignin (g)
PF _{2.0} :L ₀ ***	13.3	0.0
PF _{2.0} :L _{0.5}	"	15.5
PF _{2.0} :L _{1.0}	"	31.0
PF _{2.0} :L _{1.5}	"	46.6
PF _{2.0} :L _{2.0}	"	62.1

* : PF:L resin is mixture of PF resin and thiolignin solution.

** : See Table 1.

*** : Subscript denotes weight ratio of thiolignin to phenol.

上述の 5・1 との比較のため、2・2 のフェノールホルムアルデヒド樹脂を 140°C で 3 時間加熱して硬化させたものを粉碎し、これと 1・1 に述べたチオリグニンの粉末とを Table 5 に示す比で混合したものを調製した。

5・3 フェノールホルムアルデ

Table 6-1. Chemicals used in synthesis of resin.

	resin	phenol (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	15% thiolignin (g)	F/P*3	L/P*3	cured resin*4 (%)
PF-L*1	A ₁	94.1	81.1	5.0	0.0	4/4	0/4	58.2
	B ₁	70.6	"	"	156.7	4/3	1/3	36.6
	C ₁	47.0	"	"	313.4	4/2	2/2	27.8
	D ₁	23.5	"	"	470.7	4/1	3/1	26.2
	A ₂	94.1	162.2	10.0	0.0	8/4	0/4	48.9
	B ₂	70.6	"	"	156.7	8/3	1/3	38.8
	C ₂	47.0	"	"	313.4	8/2	2/2	29.1
	D ₂	23.5	"	"	470.7	8/1	3/1	20.5
	A ₃	94.1	243.3	15.0	0.0	12/4	0/4	40.7
	B ₃	70.6	"	"	156.7	12/3	1/3	32.7
	C ₃	47.0	"	"	313.4	12/2	2/2	23.4
	D ₃	23.5	"	"	470.7	12/1	3/1	17.4

*1 : After keeping at 80°C for 1 hr for the reaction of phenol and formaldehyde (PF), the reaction mixtures were further kept at 80°C for 1 hr for the reaction of PF and L.

*2 : Mol ratio of formaldehyde to phenol

*3 : Weight ratio of thiolignin to phenol

*4 : Resin solid prepared by heating at 140°C for 3 hrs.

Table 6-2. Chemical used in preparation of resin.

	resin	phenol (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	15% thiolignin (g)	F/P*2	L/P*3	cured*4 resin (%)	precipitate*5 (%)
PF-L*1	PF _{2.0} -L _{1.0}	94.1	162.2	10.0	627.3	2/1	1/1	25.3	20.0
PL-F*6	PL _{1.0} -F _{2.0}							24.9	13.9
LF-P*7	L _{1.0} F _{2.0} -P							24.2	13.5
PLF*8	PL _{1.0} F _{2.0}							25.5	13.5

*1, *2, *3, *4 : Ref. Table 6-1

*5 : Yields of precipitate prepared at pH 1.5

*6 : After keeping at 80°C for 1 hr for the reaction of phenol and lignin (PL), the reaction mixtures were further kept at 80°C for 1 hr for the reaction of PL and F.

*7 : After keeping at 80°C for 1 hr for the reaction of thiolignin and formaldehyde (LF), the reaction mixtures were further kept at 80°C for 1 hr for the reaction of LF and P.

*8 : Kept at 80°C for 2 hrs.

拌混合しながら 80°C で 2 時間反応させた。次に、5・3 と同じ方法で沈殿物および硬化物を得た。

結果および考察

チオリグニン，フェノール，ホルムアルデヒドの 3 成分からなる樹脂の赤外線吸収特性を論ずるに際し，まず，リグニンや 2 成分反応による生成物の特性を検討した。

1. チオリグニン

IR スペクトルは、リグニンの研究上、かなり多く用いられているが^{6,7,8,9,10,11,12)}、チオリグニンに関するものは、さほど多くない^{13,14)}。Fig. 1 の a は、本実験で用いられたチオリグニンの IR スペクトルで、和田によるもの¹⁴⁾とよく一致しており、吸収強度が $1270\text{cm}^{-1} > 1220\text{cm}^{-1}$ であつて、針葉樹の特徴を示している¹⁰⁾。

1・1 アルカリ溶液の熱処理

Fig. 1 の b に見るごとく、アルカリ溶液を熱処理した後でも、吸収スペクトルには大きな差は現われないが、 1715cm^{-1} あたりの $>\text{C}=\text{O}$ にもとづく吸収が消える。

1・2 アセチル化チオリグニン

収量や IR スペクトルにまだかなり強い水酸基の吸収が残っていることなどから考えて、完全にはアセチル化されていない。Fig. 1 の c に示すように、このものの吸収スペクトルは、一般のアセチル化物の特徴の他に、吸収強度が $1270\text{cm}^{-1} < 1220\text{cm}^{-1}$ と、もとのチオリグニンと逆になつている。

また、アルコール性水酸基によるとされる¹⁴⁾ $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ の 2 つの吸収のうち 1090cm^{-1} の吸収が高波数側に移動している。メチル化により、これらの吸収が消失していること¹⁴⁾と合わせて、おもにリグニンの水酸基に関連する波数域と考えられる。

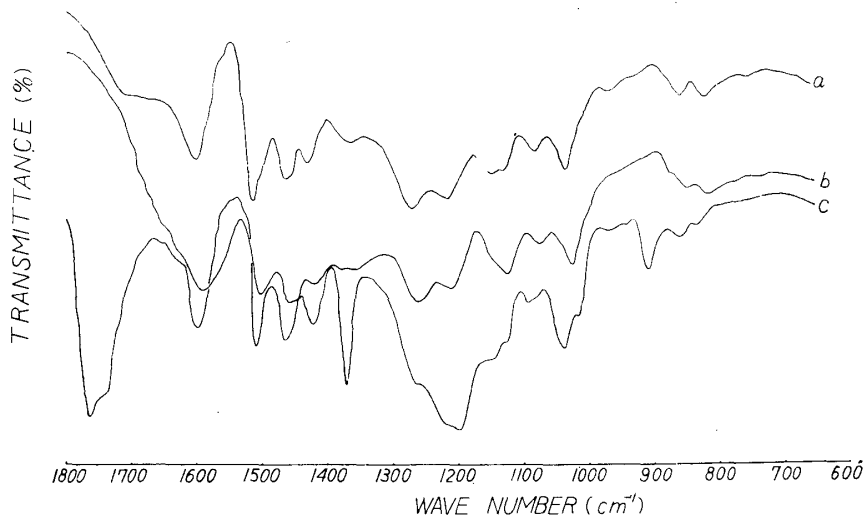


Fig. 1. Infrared spectra of thiolignin from AKAMATSU (*Pinus densiflora*).

- a. Thiolignin.
- b. Solid prepared by heating alkali solution of thiolignin at 140°C for 3 hrs.
- c. Partially acetylated thiolignin.

2. フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PF)

2・1 Table 1 に示した PF_{2.0} の水に不溶の部分の IR スペクトルを Fig. 2・1 に示す。 1000cm^{-1} 近くのメチロール基に起因する吸収の大きさから、生成物がレゾールタイプの樹脂であることが認められる。

2・2 Table 1 に示した各樹脂の加熱硬化物の吸収スペクトルを Fig. 2.2 に示す。フェノールホルムアルデヒド樹脂の IR スペクトルは、RICHARD ら^{15,16,17,18,19)} によつて研究されて

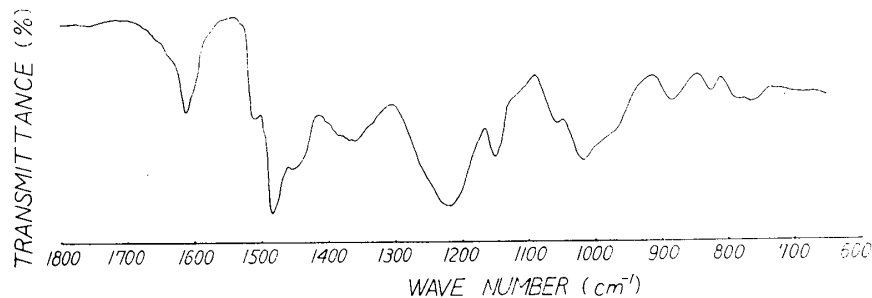


Fig. 2.1. Infrared spectrum of phenol formaldehyde resin prepared by precipitation into water.

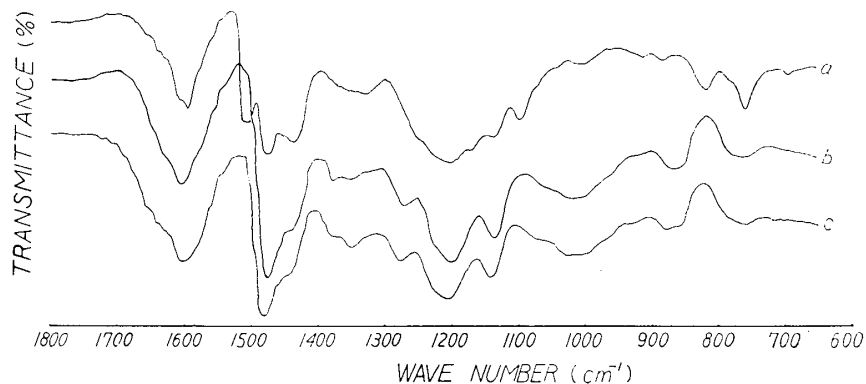


Fig. 2.2. Infrared spectra of phenol formaldehyde resin (PF) cured by heating at 140°C for 3 hrs.

a PF_{1.0} b : PF_{2.0} c : PF_{3.0} (Ref. Table 1)

いるが、この方面の研究の大部分は、初期ないし中間生成物に関するものであつた。Fig. 2.2 に見るように、PF_{1.0} は PF_{2.0} や PF_{3.0} と異なり、1400~1500cm⁻¹ あたりに 3 本の分離した吸収を示し、1090cm⁻¹ と 820cm⁻¹ にも吸収を示す。フェノールホルムアルデヒド反応物の硬化度の程度については、12.2μ (波数 820cm⁻¹) および 13.25μ (波数 755cm⁻¹) の吸光度の差で示す方法¹⁸⁾が報告されているが、Fig. 2.2 に示す b (PF_{2.0})、c (PF_{3.0}) については、すでに十分に硬化が進んでいることがわかる。

3. リグニン・ホルムアルデヒド反応物 (LF)

前報¹⁾で、われわれは、リグニンとホルマリンの混合液を 80°C で熱すると、粘度が上昇し、ある時間以上では、細管法では粘度が測定できなくなることを報告した。

3.1 反応液の加熱による残留固形分

Fig. 3 の a に示すように、1200~1300cm⁻¹の間の 2 本の吸収の強さが接近し、第1級および第2級アルコール性水酸基によるといわれる¹⁴⁾1000~1100cm⁻¹ の 2 本の吸収強度も接近してくる。

3.2 酸による沈殿物

リグニンとホルムアルデヒドとの反応については、今までに、リグニンの基本構成単位と考えられるモデル化合物を用いて種々の検討が加えられている²⁰⁾。チオリグニンとホルムアルデヒドとの反応生成物については、三川らが水酸基および分子量の増加を報告している²¹⁾。しか

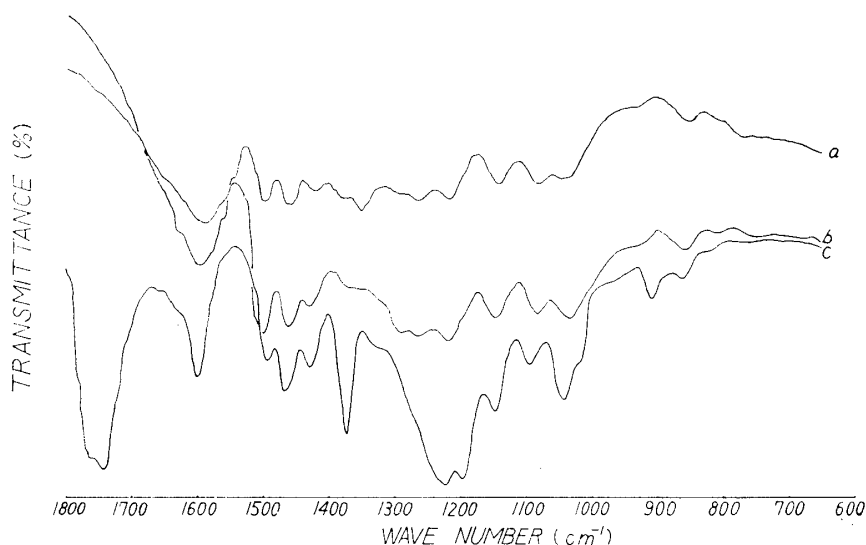


Fig. 3. Infrared spectra of the products prepared from thiolignin and formaldehyde.

a : Solid prepared by heating at 140°C for 3 hrs.

b : Precipitate prepared with 5% H₂SO₄.

c : Partially acetylated product of above mentioned precipitate b.

し、本実験における試料では、分子量増加はわずかである。Fig. 3 の b に示すように、リグニン・ホルムアルデヒド反応物の吸収スペクトルでは、1270cm⁻¹ 付近の吸収と 1200cm⁻¹ 付近の吸収強度が、もとのチオリグニンの吸収強度 (1270cm⁻¹ > 1220cm⁻¹) と逆になる。このあたりの吸収強度の変化は、この領域が各種の振動の吸収が集まっているところであり、しかも、それが重なり合うので、モデル化合物の IR スペクトルの検索によっても、判断が困難であり、その起因が判然としない。既往の研究^{14, 22)}によつて推論すれば、グアヤシル核の変化によるものと考えられる。また、メチル化によつて消失する第 2 級アルコール性水酸基によるとされている 1090cm⁻¹ の吸収¹⁴⁾が増加する。

3・3 アセチル化物

Fig. 3 の c に見るように、チオリグニンに見られた 1200~1300cm⁻¹ の 2 つの吸収が、深いひと続きの吸収に変わり、1200cm⁻¹ 付近で 2 つのピークを示す。また、チオリグニンのアセチル化物と同じように、1000~1100cm⁻¹ の 2 つの吸収が高波数側に移動して現われる。

4. チオリグニン溶液とフェノールの混合液の加熱 (PL)

混合液から、硫酸によつて沈殿物として得たものの収量 12.9% は、混合液の調製に用いたチオリグニンの組成 13.0% にほぼ一致する。Fig. 4 に示すように、このものの赤外線吸収スペクトルはチオリグニンのそれに一致する。チオリグニンの塩酸触媒下におけるフェノール化は古くから行なわれているが、本実験におけるような条件下では、チオリグニンとフェノールの間には、反応はほとんど生じないと考えられる。

5. フェノール・リグニン・ホルムアルデヒド反応物

5・1 フェノーホルムアルデヒド樹脂にチオリグニン溶液を混合したもの (PF:L)

5・1・1) PF_{2.0}:L におけるチオリグニンの増量率の影響

Tale 4 に示すものの硬化物の IR スペクトルを Fig. 5・1・1 に示す。これは、チオリグニン

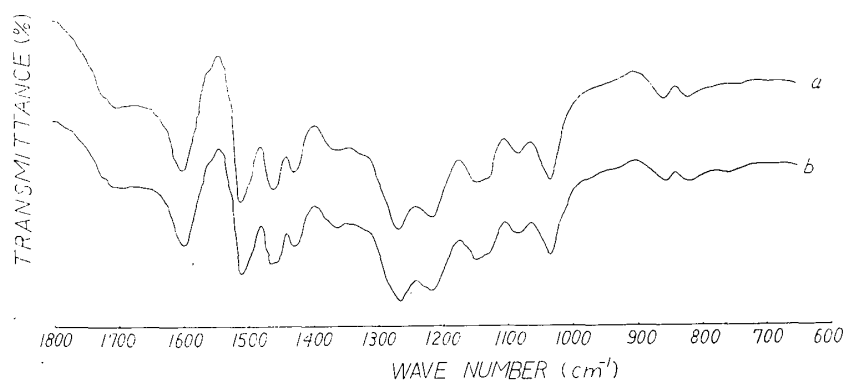


Fig. 4. Infrared spectra of thiolignin prepared by precipitation into water, after heating mixture of phenol and thiolignin solution at 80°C for 2 hrs.

a : Precipitate from only thiolignin solution

b : Precipitate from the mixture of phenol and thiolignin solution

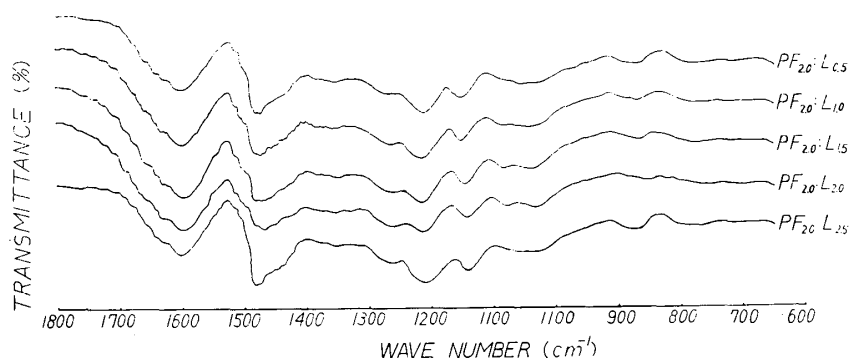


Fig. 5.1.1. Infrared spectra of PF:L resin (table 4) cured by heating at 140°C for 3 hrs.

・ホルムアルデヒド反応物，フェノールホルムアルデヒド反応物の総和であると予想された。しかしながら，チオリグニンの混合量から予想されたほどには，チオリグニンの吸収スペクトルの特徴は強く現われない。たとえば， $1400\text{cm}^{-1}\sim 1500\text{cm}^{-1}$ あたりにあるチオリグニンの3本の吸収が，明確に分離しなくなる。このことは，前報¹⁾でも言及したように，チオリグニンが単なる増量剤や充填剤でなく，反応性増量剤といわれていることを証明するものと考えられる。また， $1045, 1090\text{cm}^{-1}$ のアルコール性水酸基によるとされている吸収¹⁴⁾が減少し，グアヤシル核の変化によると考えられる²²⁾ $1200\sim 1300\text{cm}^{-1}$ の2本の吸収の大小関係が，フェノール・ホルムアルデヒド反応物やチオリグニン・ホルムアルデヒド反応物と同じ傾向を示す。

5.1.2) $\text{PF}_{2.0}:\text{L}_{1.0}$ の硬化処理時間の差による影響

Fig. 5.1.2に見られるように，5.1.1で述べたと同じく， $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 近くのチオリグニンの3本の明確な吸収ピークが現われない。加熱時間が0.5時間では， 1040cm^{-1} と 820cm^{-1} 付近に強い吸収を残していることが特徴的で，フェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化が進むとともに，この部分の吸収が減少することと一致した傾向を示す。比較対照のため，硬化物収量を Table 7 に示す。IR スペクトルの変化に見られたごとく0.5時間加熱したものを除き，

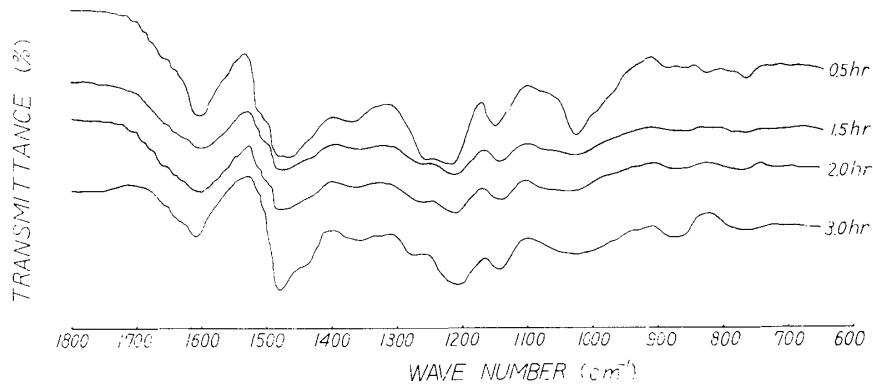


Fig. 5.1.2. Infrared spectra of $\text{PF}_{2.0}:\text{L}_{1.0}$ resin cured at certain times, heated at 140°C .

Table 7. Relation between yield of resin solids and curing time.

	curing time* (hr)	cured resin (%)
$\text{P}_{1.0}\text{F}_{2.0}:\text{L}_{1.0}$ **	0.0	100.0
	0.5	35.6
	1.0	26.5
	1.5	25.8
	2.0	25.6
	2.5	25.7
	3.0	25.7

* : Heating at 140°C

** : Ref. Table 4

他のものの収量はほぼ等しい。

5.1.3) $\text{PF}_{2.0}:\text{L}_{1.0}$ における硬化温度の影響

Fig. 5.1.3 に見られるように、硬化温度の差による吸収スペクトルの差は、ほとんど認められない。2時間という比較的長い加熱時間により、生成する樹脂の硬化度は、近似しているものと考えられる。比較対照のため、硬化物の収量を Table 8 に示す。

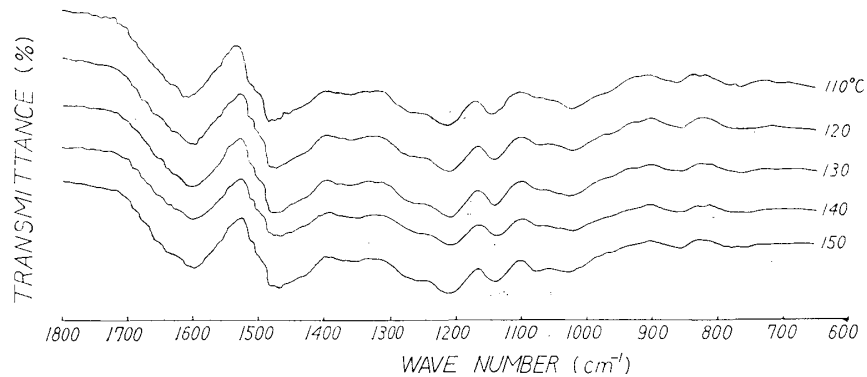


Fig. 5.1.3. Infrared spectra of $\text{PF}_{2.0}:\text{L}_{1.0}$ resin cured at various temperature, heated for 2 hrs.

5.2 フェノールホルムアルデヒド樹脂硬化物の粉末とチオリグニン溶液の加熱残留固形分の粉末を混合したもの (PF+L)

Fig. 5.2 に示すように、このものの IR スペクトルは、PF 樹脂硬化物とチオリグニンのそれぞれの吸収の和である。前述の PF:L に比べて、チオリグニンの混合比が小さいにもかかわらず

らず $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ あたりの3本の吸収ピークが明確に分離して現われ、また、吸収強度が $1270\text{cm}^{-1} > 1220\text{cm}^{-1}$ で、チオリグニンの特性を示している。つまり、前述の PF:L では、フェノール樹脂とリグニンとの間に化学的な反応が生じていることを示唆している。

Table 8. Yield of resin cured* at various setting temperature.

	setting temperature (°C)	cured resin (%)
PF _{2.0} : L _{1.0} **	110	28.4
	120	28.2
	130	26.3
	140	25.6
	150	24.3

* : Heated for 2 hrs

** : Ref. Table 4

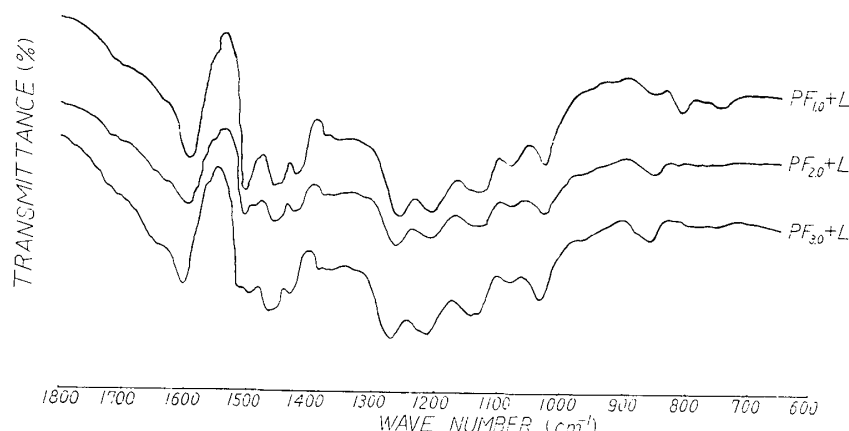


Fig. 5.2. Infrared spectra of the mixture of cured PF resin powder and thioglignin powder (Ref. Table 5).

5・3 フェノールホルムアルデヒド樹脂にチオリグニンを加え反応させたもの (PF-L)

Table 6-1 に示した、PF-L の加熱硬化物の吸収スペクトルを Fig. 5.3 に示す。一般に、先に述べた PF:L に類似のスペクトルを示している。前報¹⁾において、接着剤の性質として、わざわざ PF-L を調製する必要はなく、PF:L として使用の方が有利であつたことを想起させる。

Fig. 5.3 に見られるように、B₁ では、すでに述べた PF_{1.0} の硬化物と同様、 $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ に3本のピークを示す吸収が現われ、 820cm^{-1} に B₂, B₃ には見られない吸収を示す。これは、ホルムアルデヒド/フェノールのモル比が、4/3 であり、そこへさらにチオリグニンが加わるため、硬化に必要なホルムアルデヒドの量が不足することによって考えられ、このことは C₁ および D₁ では、 820cm^{-1} の吸収が消失していることから推論される。

5・4, 5, 6 PL-F, LF-P, PLF

Table 6.2 に示した PL_{1.0}-F_{2.0}, L_{1.0}-F_{2.0}-P および PL_{1.0}-F_{2.0} の生成沈殿物および加熱硬化物の IR スペクトルを Fig. 5.4.1 および Fig. 5.4.2 に示す。Fig. 5.4.1 に見られるように、PL_{1.0}-F_{2.0} が最もチオリグニンの吸収スペクトルの特徴を残しており、 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ で顕著である。すなわち、アルコール性水酸基¹⁴⁾が反応に関与せずそのまま残っている。つまり、チオリグニンがもとのままの形で存在することを示し、前報¹⁾の接着力試験の結果との対応が注

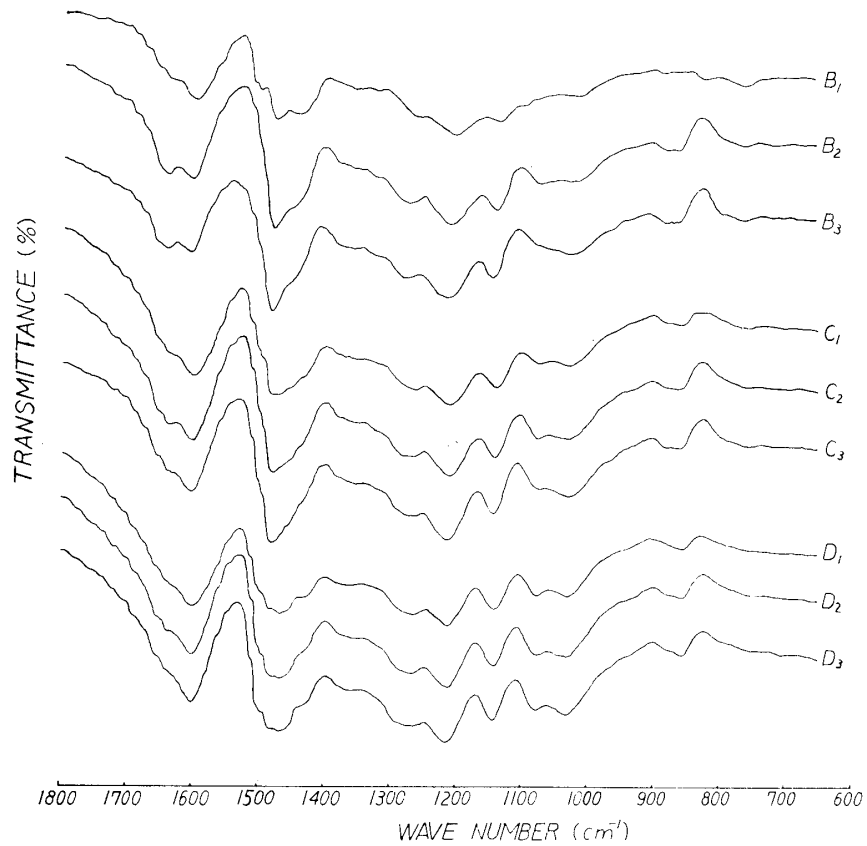


Fig. 5.3. Infrared spectra of PF-L resin cured by heating at 140°C for 3 hrs (Ref. Table 6-1).

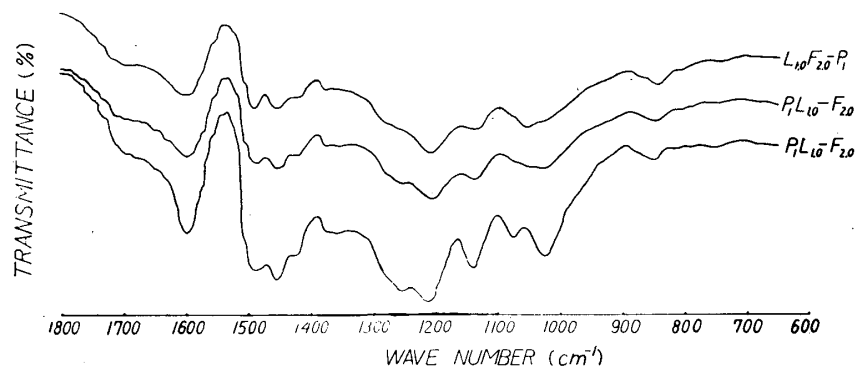


Fig. 5.4.1. Infrared spectra of precipitate of LF-P, PL-F and PLF (Ref. Table 6-2); the precipitate was prepared with 5% H₂SO₄ at pH 2.

目される。しかし、Fig. 5.4.2 に見られるように、これらの加熱硬化物では、ほとんど、その差が認められなくなっている。すなわち、フェノール、リグニン、ホルムアルデヒドがこの割合で用いられるとき、硬化物は最終的には、赤外線吸収の特性上、類似の状態に達するものと考えられる。

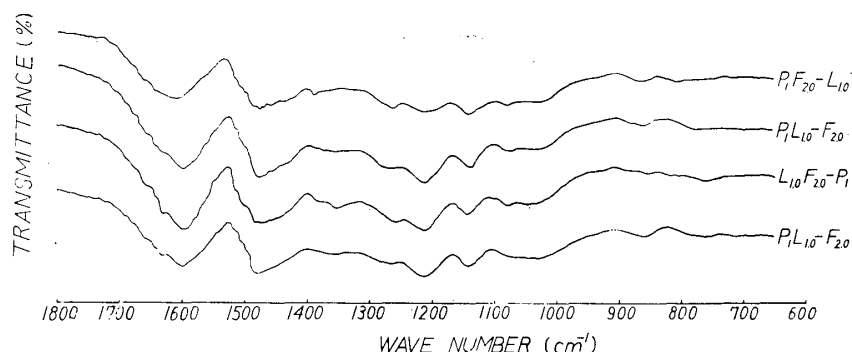


Fig. 5.4.2. Infrared spectra of resin cured by heating at 140°C for 3 hrs (Ref. Table 6-2).

要 約

フェノール(P)，アカマツチオリグニン(L)，ホルムアルデヒド(F)より，数種の方法で樹脂を調製し，その IR スペクトルから，フェノールホルムアルデヒド樹脂とチオリグニンとの間に生ずる相互作用を検討した。また，チオリグニンとホルムアルデヒドの反応生成物についても検討を加えた。その結果，チオリグニン・フェノール・ホルムアルデヒド樹脂中におけるフェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化度やフェノールホルムアルデヒド樹脂，チオリグニンおよびホルムアルデヒドの相互作用の程度は，1400～1500cm⁻¹あたりの3本の吸収の分離の明確さ，1200～1300cm⁻¹の2本の吸収の大小関係，1000～1100cm⁻¹の2本の吸収の増減，820cm⁻¹の吸収の増減の検討により知ることができると考えられた。さらに詳しく述べると次のごとくである。

1. チオリグニンとホルムアルデヒドを 80°C で2時間反応させて得たチオリグニン・ホルムアルデヒド反応物は，1220cm⁻¹と1270cm⁻¹の吸収強度がアカマツチオリグニンと逆になる。(1270cm⁻¹>1220cm⁻¹→1270cm⁻¹<1220cm⁻¹)。既往の研究から考えて，グアヤシル核に変化が生じているものと考えられる。

2. チオリグニンのアルカリ溶液とフェノールとを混合したものを 80°C で2時間加熱したものから，酸で沈殿を生成して回収したチオリグニンは，もとのチオリグニンと吸収に差が認められない。アルカリ下における本実験の条件では，チオリグニンとフェノールは反応しないものと考えられる。

3. フェノールホルムアルデヒド樹脂とチオリグニン溶液の混合物を，140°C で加熱してより得られた硬化物は，多量のチオリグニンの混入にもかかわらず，1400～1500cm⁻¹あたりにあるチオリグニンの3本の明確な吸収が一続きの広い吸収となる。1200～1300cm⁻¹の吸収の大小の順が，フェノールホルムアルデヒド反応物やチオリグニン・ホルムアルデヒド反応物のそれと一致しており，アカマツチオリグニンとは逆である。また，1045，1090cm⁻¹の吸収が減少する。

4. PF_{2.0}:L_{1.0} (Table 4) について，加熱時間による硬化の過程を見ると，硬化の進行とともに 1040，820cm⁻¹の吸収が減少する。したがって硬化の進行の度合は，この2本の吸収が良い指標となると考えられる。

5. 加熱温度による差異を見ると, IR スペクトルには, 本実験における条件 (110~150°C で2時間加熱) では, 差が現われない。
6. PF:L (Table 4) と PF-L (Table 6-1) の硬化物は, 類似の IR スペクトルを示す。
7. $PL_{1.0}-F_{2.0}$, $L_{1.0}F_{2.0}-P$, $PL_{1.0}F_{2.0}$ (Table 6-2) の沈殿物の IR スペクトルのうち, $PL_{1.0}F_{2.0}$ が最もチオリグニンの吸収スペクトルの特徴を留めているが, これらの加熱硬化物は, 3 者とも類似の吸収スペクトルを示す。

Summary

The infrared spectra of the products composed ~~from~~^{of} phenol, thioglignin from AKAMATSU (*Pinus densiflora*) and formaldehyde were recorded by using KBr method, and the relations among phenol formaldehyde resin (PF), thioglignin and others were investigated. The results were summarized as follows :

1. The products prepared from thioglignin and formaldehyde (Table 2) showed stronger absorption at near 1220 cm^{-1} than at 1270 cm^{-1} (absorption of AKAMATSU thioglignin is stronger at 1270 cm^{-1} than at 1220 cm^{-1}).
2. Thioglignin precipitated with acid from the reaction mixture of phenol and alkali solution of thioglignin (Table 3) showed no changes in infrared absorption spectra.
3. PF:L resin (Table 4) cured at 140°C did not show three distinct separated absorption bands which were clearly found in thioglignin but one broad absorption at $1500\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, although it contained much thioglignin. Intensity of absorption at near 1220 cm^{-1} became stronger than that at near 1270 cm^{-1} (this tendency is found in the infrared spectra of phenol formaldehyde resin and the reaction product of lignin-formaldehyde).
4. In the duration of cure of PF:L (Table 4), the absorption at 820 and 1040 cm^{-1} became weaker.
5. In case of PF:L (Table 4), curing temperature (at $110\sim 150^{\circ}\text{C}$, heating for 2 hrs) gave no influence to the infrared spectra of the products.
6. PF:L (Table 4) and PF-L (Table 6-1) showed similar infrared absorption spectra.
7. Infrared spectra of the precipitates of PL-F, LF-P and PLF (Table 6-2) with 5% H_2SO_4 kept the characteristic absorption of thioglignin, and among them, the absorption of PLF was most similar to that of thioglignin, but cured products of these three showed very little differences in their infrared absorption spectra.

文 献

- 1) 南 正院, 満久崇麿, 木材研究, No. 40, 1 (1967).
- 2) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎, 木材誌, **12**, 305 (1966).
- 3) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎, 木材誌, **13**, 60 (1967).
- 4) 戴 清華, 中野順三, 右田伸彦, 木材誌, **14**, 40 (1968).
- 5) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎, 木材誌, **13**, 306 (1967).

- 6) JONES, E. J., Tappi, **32**, 167 (1949).
- 7) HESS, C. L., Tappi, **35**, 312 (1952).
- 8) BRAUNS, F. E. and H. SEILER, Tappi, **35**, 67 (1952).
- 9) NORD, F. F. and W. J. SCHUBERT, Tappi, **40**, 286 (1957).
- 10) 祖父江寛, 福原節雄, 工・化, **60**, 1070 (1958).
- 11) FIELD, L., P. E. DRUMMOD and P. H. RIGGINS with F. A. JONES, Tappi, **41**, 721 (1958).
- 12) KOLBOE, S. and Ø. ELLEFSSEN, Tappi, **45**, 163 (1962).
- 13) LINDBERG, J. J., Finska Kemistamfundets Medd., **64**, 23 (1955). C. A. 50, 6040 (1956).
- 14) 和田昭三, 高分子化学, **18**, 617 (1961).
- 15) RICHARD, R. E. and H. W. TOMPSON, J. Chem. Soc., 1260 (1947).
- 16) 中村儀郎, 工・化, **59**, 453 (1956).
- 17) 中村儀郎, 工・化, **60**, 785 (1957).
- 18) REED, C. E. and G. D. FAVEROL, Modern Plastics, **40**, 102 (1962).
- 19) HARMS, D. L., Anal. Chem., **35**, 1140 (1953).
- 20) MARTON, J. et al. "Lignin Structure and Reactions", Ed. by J. Marton, Am. Chem. Soc., 129 (1966).
- 21) 三川 礼, 軒原栄三, 佐藤孝一郎, 工・化, **53**, 94 (1950), **53**, 134 (1950).
- 22) SARKANEN, K. V., H. M. CHANG and B. ERICSSON, Tappi, **50**, 572 (1967).