

ノート

ロジン変性フェノール樹脂の分析

早野 弘道, 藤田 桂一*

1 緒言

変性フェノール樹脂のうち、ロジン変性フェノール樹脂は、一般にフェノール・ホルムアルデヒドの初期縮合物とロジンを混合し高温に加熱してからグリセリンやペンタエリスリトールなどの多価アルコールでロジンの中の酸をエステル化したもので乾性油に対する溶解性が改善されており、主に塗料などに用いられる。このほか、ロジンで変性したフェノール樹脂もあるが、ここでは初めに述べたロジンの中の酸をエステル化したロジン変性フェノール樹脂のみを対象とした。

ロジン変性フェノール樹脂の原料組成比について調べてみると、用途によって異なるがロジンの量は52～74%、またフェノールの量は、6～18%程度である。¹⁾このようなロジン変性フェノール樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定した場合、フェノールの量が少ないためその吸収がわかりにくく、ロジンと多価アルコールからなるエステルガムとの判別が難しくなってくる。そこでロジン変性フェノール樹脂とエステルガムとの比較検討を試みた。これらの判別については、呈色試験がよく知られた方法の一つである。ところが、Liebermann-Storch, Halphen-Hicks, ミロン反応などの呈色試験は、成書記載どおりの呈色変化を示さない場合もあり、その判断に迷うことがある。

著者らは、ロジン変性フェノール樹脂の分析についてエステルガムとの比較を行なった。両者の分子量の間にはかなりの相異があるものと考え、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布の測定、また、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルの測定およびフェノールの確認の一つとして Gibb's Indophenol 反応²⁾による呈色を検討したので報告する。

2 実験

2・1 試料

実験に用いた試料は、荒川林産化学工業株式会社から

分譲入手したものと輸入されたものを用いた。

〔荒川林産化学工業株式会社のもの〕

ロジン変性フェノール樹脂

試料：A (タマノル 352)

試料：B (タマノル 135)

エステルガム

試料：C (エステルガム AAG)

試料：D (ペンセル A)

〔実際にロジン変性フェノール樹脂として輸入されたもの〕

試料：E

試料：F

2・2 測定装置および測定条件

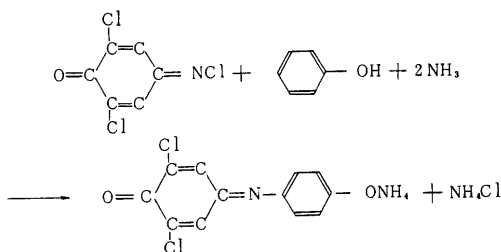
- 1) 日立215型回折格子赤外分光光度計(4,000～650 cm^{-1})
試料はそのまま KBr 錠剤成型またはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて分画したものは真空乾燥後、KBr 錠剤成型によった。
- 2) 日立 R-20 型高分解能核磁気共鳴装置(60MHz)
四塩化炭素または重クロロホルムに溶解して測定し内部標準としてテトラメチルシラン(TMS)を用いた。
- 3) 日本分析工業 LC-07 型液体クロマトグラフィー
カラム: JAIGEL 2H(Crosslinking Polystyrene Gel)
カラムサイズ: 20 × 600(mm) 2 本
孔 径: 100
分子量範囲: 100～5,000
溶 媒: クロロホルム
流 量: 3.1ml/min
注 入 量: 3.0ml
エタノール溶出量: 252ml
ポリスチレン(M・W 1 万): 108ml
検 知 器: UV および RI

2・3 Gibb's Indophenol

試料を試験管に入れその口を2, 6 - ジクロルキノン - 4 - クロロイミンのエーテル溶液で湿したる紙でおおい、試験管の底を赤熱する。試料の分解ガスがろ紙に接

* 大蔵省関税中央分析所 松戸市岩瀬 531

触してから紙を乾燥し、アンモニアガスにあてる。もし、フェノールがあれば青色を呈する。反応機構は、次のとおりである。



3 結果および考察

3・1 Gibb's Indophenol 反応

ロジン変性フェノール樹脂の試料 A, B および輸入試料 E, F とともに青色の呈色をする。しかし、エステルガムの試料 C, D は青色の呈色を示さない。この呈色反応は、ロジン変性フェノール樹脂以外のフェノール系化合物が混入している場合は、このものを除去して行わなくてはならない。

3・2 赤外線吸収スペクトル

ロジン変性フェノール樹脂 A, B およびエステルガム C, D のスペクトルを Fig1 ~ 4 に示す。いずれもロジンエステルにもとずく吸収のほか、ロジン変性フェノール樹脂 A, B とエステルガム C では、 $1,500, 1,600\text{cm}^{-1}$ に芳香核によると思われる吸収があるが、エステルガム D では、 $1,600\text{cm}^{-1}$ の吸収が明瞭でない。ロジン変性フェノール樹脂のスペクトル Fig1, 2 にみられる $880, 820, 750\text{cm}^{-1}$ の吸収は、フェノール樹脂の芳香核による面外変角振動と推定されるが、エステルガムのスペクトル Fig3, 4 でも同じ吸収位置に存在している。通常フェノール樹脂の確認をする場合、 900cm^{-1} 以下の面外変角振動領域の吸収から判断するが、エステルガムもこの領域に同じ吸収位置を有しているので、フェノール樹脂の存在の有無が判別しにくい。ロジン変性フェノール樹脂のスペクトル Fig1 で $1,480\text{cm}^{-1}$ にかなり強い吸収があるが、Fig2 およびエステルガムのスペクトル Fig3, 4 ではこの吸収が認められない。 $1,480\text{cm}^{-1}$ の吸収は、*t*-ブチルフェノール樹脂などに認められる強い吸収であることからロジン変性フェノール樹脂のフェノール核による吸収と思われる。輸入試料 E のスペクトル Fig5 は、ロジン変性フェノール樹脂のスペクトル Fig1 にほとんど一致する。輸入試料 F のスペクトル Fig6

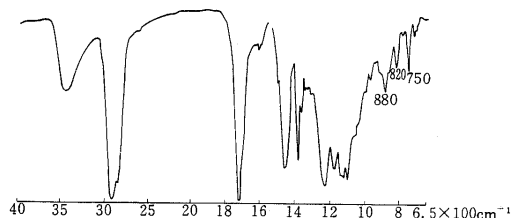


Fig. 1 IR spectrum of sample A

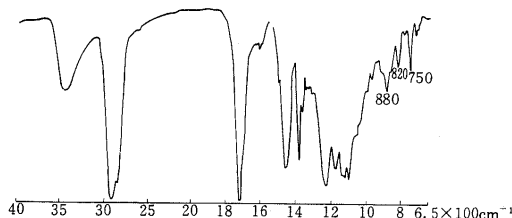


Fig. 2 IR spectrum of sample B

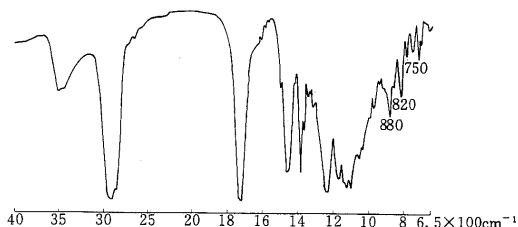


Fig. 3 IR spectrum of sample C

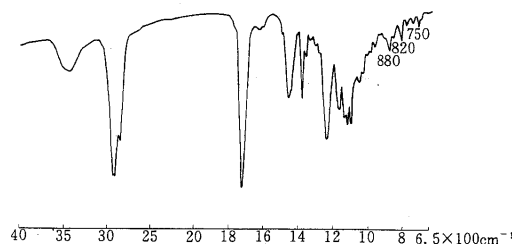


Fig. 4 IR spectrum of sample D

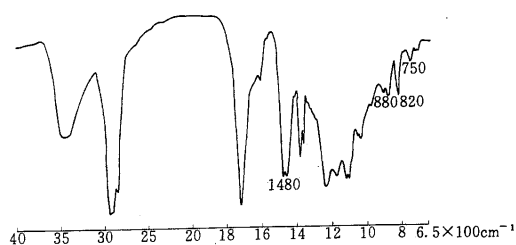


Fig. 5 IR spectrum of sample E

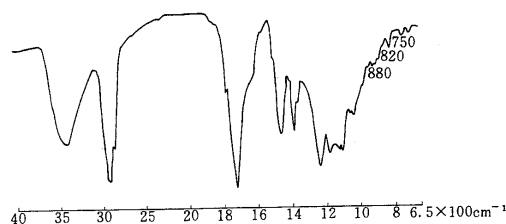


Fig. 6 IR spectrum of sample F

では $1,500$, $1,600\text{cm}^{-1}$ の芳香核による吸収が弱く , $1,480\text{cm}^{-1}$ の吸収も存在しないが , 900cm^{-1} 以下の吸収パターンは , ロジン変性フェノール樹脂 Fig.1 のスペクトルパターンによく似ている。この様にフェノールの種類や量によっては , かなり判別の難しいこともある。大橋³⁾ によるとロジン変性フェノール樹脂が 桐油に溶解するためには , ロジンの量が 66.7%以上の必要があると述べている。従って , このようなロジン変性フェノール樹脂では , フェノールの吸収がロジンの吸収に隠れいされ , エステルガムとの相異が難しくなってくるものと考えられる。

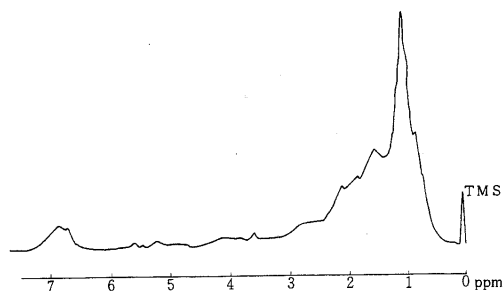


Fig. 7 NMR spectrum of sample A

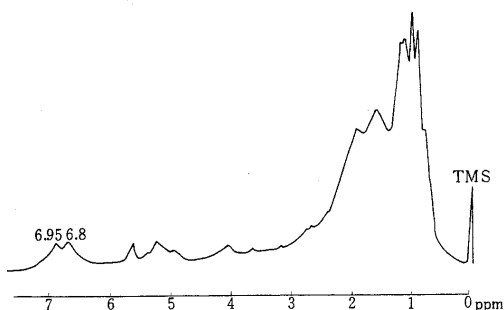


Fig. 8 NMR spectrum of sample B

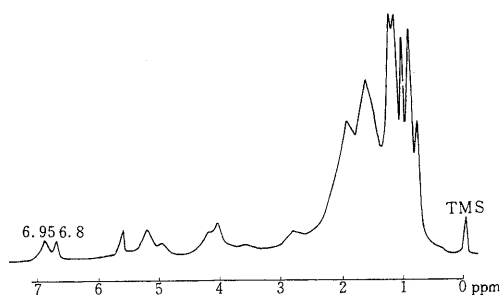


Fig. 9 NMR spectrum of sample C

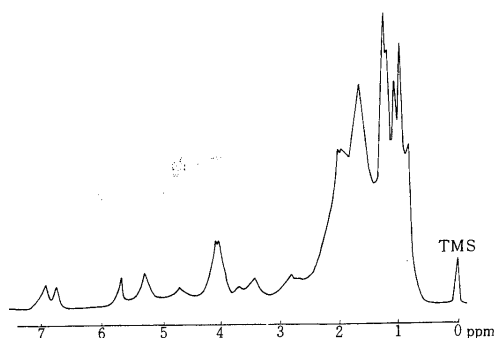


Fig. 10 NMR spectrum of sample D

3・3 核磁気共鳴スペクトル

ロジン変性フェノール樹脂 A B のスペクトルを Fig.7 , 8 にエステルガム C , D のスペクトルを Fig.9 , 10 に示す。Fig.7 と Fig.9 , 10 のスペクトルを比較すると明らかに異なる吸収パターンを示している。すなわちエステルガム

は、ロジンと多価アルコールからなっており、分子構造はあまり大きくないと考えられるので1 ppm 附近にロジンのアルキル基による吸収が明瞭にあらわれている。また、6.95, 6.8ppm にロジンの芳香核によると考えられる吸収も存在する。しかし、ロジン変性フェノール樹脂のスペクトルFig.7は、ロジン変性フェノール樹脂がかなり大きな分子構造をとっているためか、全体的にブロードな吸収パターンを示している。特に、1 ppm 附近のロジンのアルキル基による吸収がブロードになることおよびエステルガムでは6.95, 6.8ppm に2本みられた吸収がロジン変性フェノール樹脂では6.9ppm に頂点をもつブロードな吸収となっている。この6.9ppmの吸収は、エステルガムとは異なる吸収パターンであることから、フェノール核の存在によるものと推定される。同じロジン変性フェノール樹脂であるFig.8のスペクトルは、1 ppm 附近のロジンのアルキル基による吸収、6.9ppmの芳香核の吸収パターンなどからロジン変性フェノール樹脂とエステルガムを重ね合わせたような吸収を示している。輸入試料EのスペクトルFig.11は、ロジン変性フェノール樹脂のスペクトルFig.7とほとんど同一の吸収を示し

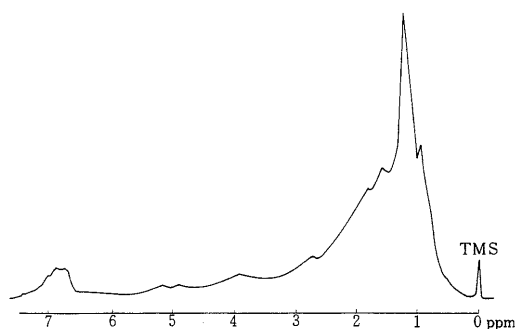


Fig. 11 NMR spectrum of sample E

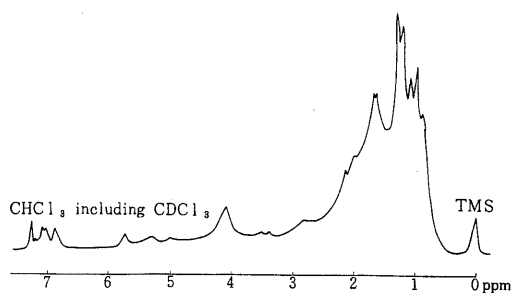


Fig. 12 NMR spectrum of sample F

ている。また、輸入試料FのスペクトルFig.12は、エステルガムのスペクトルFig.9に類似した吸収を示している。

このように核磁気共鳴スペクトルにおいて、エステルガムとロジン変性フェノール樹脂は、6.9ppm 附近にそれぞれの芳香核によると考えられる吸収を有しているのでフェノール樹脂の芳香核が非常に弱い場合は、その確認が困難になってくると思われる。しかし、ロジン変性フェノール樹脂のなかでも1 ppm 附近の吸収パターンの相異、6.9ppmのフェノール核の存在などが認められ、エステルガムと異なるスペクトルを示せば、判別の可能なこともある。

3・4 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

ロジン変性フェノール樹脂A, BとエステルガムC, D, および輸入試料E, FのゲルパーミエーションクロマトグラフィーはFig.13, 14のとおりである。また、それぞれの試料の主要成分と溶出容量の関係は、Table.1のとおり

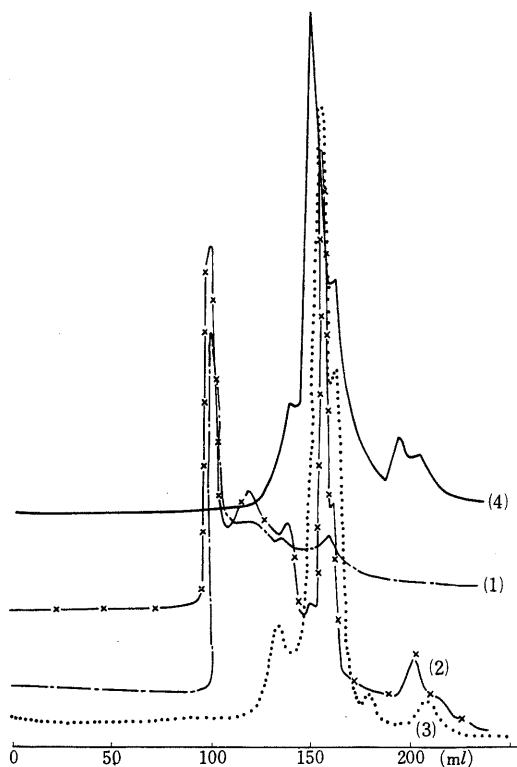


Fig. 13 Gel permeation chromatogram (RI Curve)

(1) Sample A (2) Sample B (3) Sample C (4) Sample D

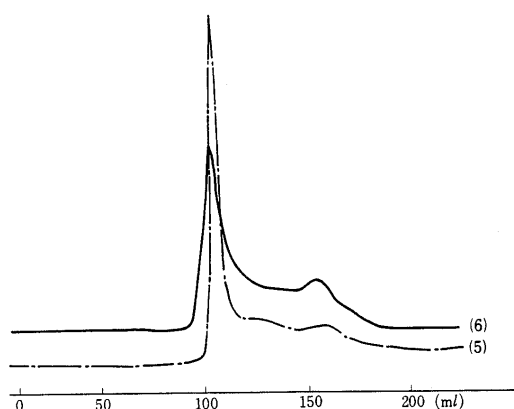
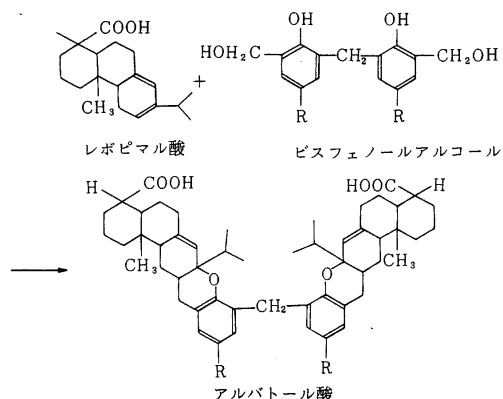


Fig. 14 Gel permeation chromatogram (RI Curve)
(5)Sample E (6)Sample F

Table. 1 Elution volume of each sample

Sample	E. V (ml)
A	103
B	103, 161
C	163
D	159
E	104
F	102

である。これから明らかなようにロジン変性フェノール樹脂とエステルガムとは、異なる分子量分布を示している。すなわち、ロジン変性フェノール樹脂 A, B および輸入試料 E, F は高分子領域に分子量分布を有しているが、エステルガム C, D は、中間領域に分子量分布を有している。重合ロジン (分子量 604) は、JAIGEL 2H のカラムを用いたとき 175ml で溶出することから推定して、この実験に使用したエステルガムの平均分子量は、およそ 1,000 程度と推定される。ロジン変性フェノール樹脂が、高分子領域に溶出することは、Greth および Hultsch によるクロマン環説からも理解できる。例えば、レボピマル酸とビスフェノールアルコールから下式のようにアルバートール酸が得られる⁴⁾。このものは、二塩基酸でありさらに多価アルコールとエステル結合をくりかえし、高分子になっていくものと考えられる。



試料 B のようにロジン変性フェノール樹脂のある種のもは、103, 161ml の 2ヶ所に大きな分子量分布を示すものがある。このもののゲルパーミエーションクロマトグラフィー Fig.15 を高分子領域から(1)(2)(3)(4)と分画し、赤外線吸収スペクトルを測定したところ(1)と(2)のスペクトルはほとんど変わらない。その他のスペクトルも類似した吸収である。(1)と(4)に該当する成分の赤外線吸収スペクトルは Fig.16, Fig.17 のとおりである。高分子領域(1)のスペクトル Fig.16 では、 $1,600, 1,500\text{cm}^{-1}$ に芳香核による吸収があり、 900cm^{-1} 以下の吸収はロジン変性フェノール樹脂のスペクトルパターンに類似している。また、 750cm^{-1} 芳香核面外変角振動がかなり強いのが特徴である。このほかエステルガム溶出領域附近の(4)のスペク

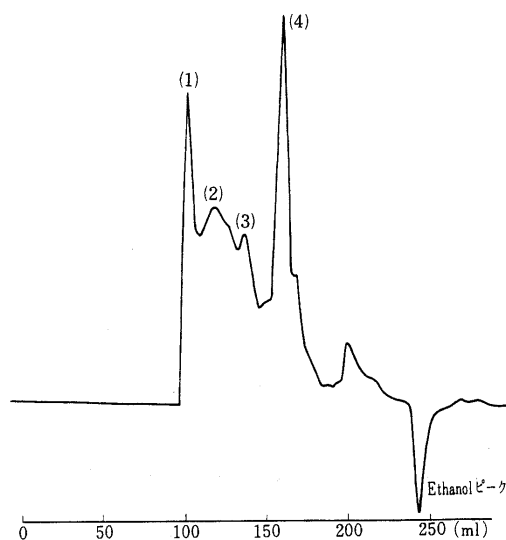


Fig. 15 Fraction of sample B by gel permeation chromatography

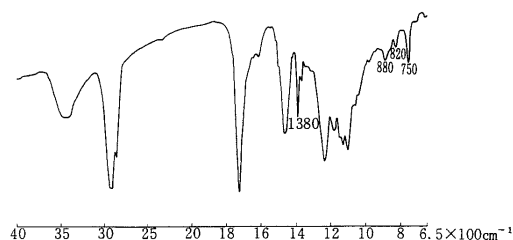


Fig. 16 IR spectrum of fraction (1)

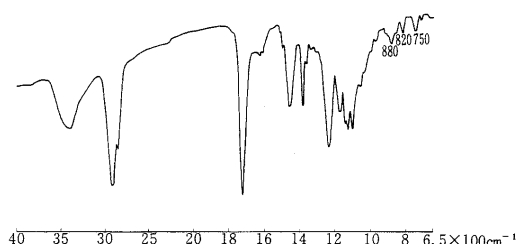


Fig. 17 IR spectrum of fraction (4)

トル Fig.17 に比べ、 $1,380\text{cm}^{-1}$ の吸収が弱いように思われる。(1)の成分の Gibb's Indophenol 反応は、陽性であった。次に(4)の成分のスペクトル Fig.17 では、 $1,600\text{cm}^{-1}$ の吸収が認められないこと、 $1,460\text{cm}^{-1}$ と $1,380\text{cm}^{-1}$ および $1,100$ 、 $1,120\text{cm}^{-1}$ の強度比がほぼ同じであること、 $900 \sim 800\text{cm}^{-1}$ のスペクトルパターンなどからエステルガムのスペクトル Fig.4 に非常によく似ている。これらのことからロジンは変性フェノール樹脂 B には、かなりの量のエ

ステルガムが含まれていると考えられる。このようなエステルガムの存在は、おそらく原料として用いた多量のロジンの一部がフェノールと反応し、余剰のロジンがエステル化に用いた多価アルコールと反応してできたものと考えられる。またロジン変性フェノール樹脂の試料 A について(1)と(4)に相当する成分を分画し、その赤外線スペクトルを測定して比較したところ(1)の成分は、 $1,480\text{cm}^{-1}$ の吸収が非常に強いが(4)の成分では、かなり弱くなっていることからこの吸収はフェノール芳香核による吸収と考えられる。

4 結 論

今回の実験は、ロジン変性フェノール樹脂の基礎的な分析の一つとして行なった。ロジン変性フェノール樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布ではかなり高分子量となっており、比較に用いたエステルガムとは分子量分布に相異のあることがわかった。

また、構造的な相異を赤外線吸収スペクトルや核磁気共鳴スペクトルから知るためにもゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分離された成分について検討することが有効と考えられる。ロジン変性フェノール樹脂がエステルガムかの判別を行うのに用いた Gibb's Indophenol 反応は、Liebermann-Storch、ミロン反応に比べ呈色が見やすく優れた反応の一つであると思う。ここでは、ロジン変性フェノール樹脂の一部について検討したが、原料に使用されるロジン、多価アルコール、フェノール樹脂の種類によって数多くのものが考えられる。今後さらに多くと試料について検討していきたい。最後に、本実験のため試料の提供をいただいた荒川林産化学工業株式会社に感謝いたします。

文 献

- 1) 合成樹脂工業技術研究会編：“合成樹脂便覧”増訂版，P47，産業図書（1962）。
- 2) “接着便覧”P208，高分子刊行会（1969）。
- 3) 村山新一：“プラスチック材料講座 15，フェノール樹脂”P53，日刊工業新聞社（1970）。
- 4) P.W.サンダー（荒川守正 訳）：“天然樹脂・テレピン油・トル油”P278，279，北尾書籍貿易（1965）。

Note

Analysis of Rosin Modified Phenol Resin

Hiromichi HAYANO, Keiichi FUJITA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-Ken, Japan

Received Sept. 30, 1975