

# 硬化性 Phenol-formaldehyde 初期縮合물의

## 加熱에依한硬化에關한研究(第1~2報)

田 豐 誠      金 錫 星

### 第1報 Pure Resin 의 加熱에依한硬化에關한研究

硬化性 Phenol-formaldehyde 初期縮合물의 加熱에依한 硬化를測定하기爲하여 먼저 充填材가混合하여있지않는 pure resin을檢討하였다. 檢討方法에 있어서는 硬化에따라 溶液에對한溶解度가 적어짐을利用하여 硬化度를推測함과同時에 硬化에依한 重量減少率과 色調變化를 觀察하여 phenol-formaldehyde 初期縮合물의 硬化를 多角的으로 觀察하여 反應의本質을 究明할려는것이 本實驗의目的이다.

### I. 緒 言

Phenol-formaldehyde系合成樹脂는 合成樹脂中 가장 그歷史가 깊고 또研究報告及特許도 多方面에 이르렀으나 硬化에關한 系統的研究報告는 數가 적다. (文獻別記) 硬化라는것은 合成樹脂工業에從事하는限 度外視할수없는것이다. 卽 例를들면 Bakelite Compound를製造할때 molding의能率及製品の品質을 생각한다면 반드시 Bakelite Compound의 硬化度가 問題될것이다. 팔프及單板等의 強化積層物을製造할때도 亦是含浸팔프及 含浸單板中の 樹脂의 硬化度가 問題일것이다. 以上과같이重要한 硬化에關한研究가 系統적으로 되지않았다는것은 合成條件에따라 樹脂의性質이 區區할뿐더러 樹脂의 硬化는 常溫狀態에 있어서도 時時刻刻으로 進행되고 또 硬化度의測定이 困難하였기 때문이다. 그러므로 著者は 本實驗에 있어서 樹脂初期縮合물의 合成及硬化條件等を 一定히하고 加熱과함께 점점硬化하는 樹脂

의 硬化度를 初期縮合物(Bakelite A)의 減少率으로 測定하려는것이 本實驗의意圖이다.

文獻 本報告에關連되는 文獻은 다음과 같다. (1) L. H. Baekeland; Ind. Eng. Chem. 1, 149 (1909); (2) L. H. Baekeland; Ind. Eng. Chem., 5, 506 (1913); (3) F. Riesenfeld; Z. angew. chem., 52, 1129. (1903); (4) M. Kochner; Z. angew. Chem., 46, 251. (1933); (5) T. Andrejew; Ber., 69, A, 1900. (1936); (6) F. S. Medvedkov; Org. chem. Ind. 7, 232. (1940); (7) A. D. Sobalov; Org. chem. Ind. 7, 452. (1940); (8) Erich adler., Archiv. Kemi. Mineral. Geol. 14, B, No. 23, 7. (1940); (9) H. Sautinger; Kunststoffe, 30, 157. (1940); (10) I. F. Kanavats; Org.chem. Ind. 7, 368. (1940); (11) R. Burns; Modern plastic 18, 72. (1941).

### II. 實驗方法及結果

#### (1). 供試藥分析

甲 Phenol. 使用藥品은 日本局方品으로서 分析法은 Allen's Commercial org. anal. Vol III, p. 281 Fifth. Edition. 에依하였다.

乙 formalin. 日本製 武田品으로서 亞硫酸曹達法 또는 沃度을使用하는法 (小林著, 木材乾溜工業, 杉本著 合成樹脂) 등으로分析하였다.

使用試藥의分析結果는 다음表와같다.

第 1 表

|                    |        |
|--------------------|--------|
| Phenol.....        | 92.04% |
| Formalin.....      | 31.00% |
| Ethyl alcohol..... | 91.03% |

(2) 初期縮合物の合成

逆流冷却器, 溫度計, 減容攪拌器를 봉인된 三口 flask에 phenol 200 g, formaline 200 g (1:1 mol)를 넣은後 water bath 中에서 加熱을 始作하여 內容物溫度가 80°C 까지 上昇하였을때 Catalyser로 30% NaOH 溶液 33g(固形分으로 phenol의 15%)를 攪拌하면서, 徐徐히 注加하고 90°C 까지 溫度가 上昇하였을때 부터 Stop-watch로 時間을 測定하여 390分間 90°C로 攪拌하면서, 縮合을 繼續한後, 室溫까지 空冷한다음에 未反應物을 完全히 水洗하여 眞空脫水함으로써 初期縮合物을 製造한다. 그 性質은 다음 第2表와 같다.

第 2 表

|          |               |
|----------|---------------|
| 比重.....  | 1.10          |
| 軟化點..... | 21.4°C (5回平均) |
| 色調.....  | 赤色透明          |

(3) 加熱硬化及抽出率測定

上記한 初期縮合物을 15g式 蒸發皿에 넣어 90°C, 70°C, 50°C에 調節하여 놓은 電氣定溫乾燥器속에서 豫定時間硬化시킨後 26—35 mesh로 粉碎하여 Soxhlet 抽出器로 alcohol 溶液을 使用하여 15時間동안 抽出하여 그 抽出率을 測定한다. 그 實驗結果는 第3表와 같다.

第 3 表

抽出試驗結果

| 時間  | 溫度 | 90°C   | 70°C   | 50°C   |
|-----|----|--------|--------|--------|
| 0分  |    | 96.88% | 96.88% | 96.88% |
| 15  |    | 94.11  | 96.03  | 97.01  |
| 20  |    | 41.00  | 50.16  | —      |
| 25  |    | 28.32  | —      | —      |
| 30  |    | 23.75  | 28.10  | —      |
| 45  |    | 13.06  | 23.03  | —      |
| 60  |    | 10.07  | 14.11  | 96.81  |
| 75  |    | 6.53   | —      | —      |
| 90  |    | 4.27   | 8.52   | —      |
| 120 |    | 4.51   | 7.78   | —      |
| 150 |    | —      | 5.60   | —      |
| 180 |    | 4.16   | —      | 96.73  |

(4) 加熱硬化에 의한 重量減少率測定

初期縮合物을 秤量管에 넣어 (3)項과 如히 各時間 各溫度에 加熱硬化시킨 다음 desiccator 中에서 30分放置後 秤量하여 그 重量差로 減少率을 測定한다. 그 結果는 第4表와 같다.

第 4 表

加熱硬化에 의한 重量減少率

| 時間 (分) | 90°C (%) | 70°C (%) | 50°C (%) |
|--------|----------|----------|----------|
| 0      | 0        | 0        | 0        |
| 15     | 4.39     | 2.85     | 1.99     |
| 30     | 5.75     | 4.71     | 2.41     |
| 45     | 6.66     | 4.73     | 2.78     |
| 60     | 11.60    | 4.87     | 7.11     |
| 90     | 14.11    | 8.76     | 7.43     |
| 120    | 15.42    | 9.13     | 7.59     |
| 150    | 15.94    | 10.06    | 7.88     |
| 180    | 16.48    | 10.27    | 8.72     |
| 210    | 16.75    | 11.15    | 10.53    |
| 270    | 17.52    | 12.50    | 10.87    |
| 330    | 17.51    | 14.00    | 11.04    |
| 390    | 17.68    | 15.01    | 11.24    |
| 450    | —        | 15.15    | 11.90    |
| 510    | 17.94    | 16.27    | 12.03    |
| 630    | —        | 16.81    | 12.97    |

(5) 加熱硬化에 의한 色調變化測定

無色 Object glass의 片面에 wax를 칠하여 50% resin 溶液中에 浸漬한다. 鏡子面에 resin 膜을 形成시킨 다음 wax를 칠한 面에 resin을 除去한後 (3)項과 如히 加熱硬化한後 色調의 變化를 Lovibond 比色計로 測定한다. 그 結果는 第5表와 같다.

第 2 報 Bakelite Compound의 加熱에 의한 硬化에 관한 研究

第 1 報의 實驗에서 指摘된바와 같이 phenol-formaldehyde resin의 硬化는 溫度와 時間의 函數이다. 그러나 이것은 pure resin 에 있어서의 限한 事實이며 現今 가장 工業的價値가 큰 Bakelite Compound 等 fillers을 附加한 境遇가 안된다. 그러므로 本報에 記述되는 pure resin에와 다른 條件下에 있는 resin 即

第 5 表

加熱硬化에 依한 色調變化

| 加熱溫度             | 時間(分) | 15   | 30   | 45   | 60   | 90   | 120  | 150  | 180  | 210  | 240  | 270  | 300  |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 90°C             | 黃     | 1.10 | 1.25 | 1.20 | 1.65 | 1.45 | 1.75 | 1.85 | 2.07 | 2.70 | 3.03 | —    | 3.60 |
|                  | 赤     | 0.73 | 0.79 | 0.87 | 1.00 | 1.50 | 1.88 | 1.90 | 2.42 | 3.00 | 3.60 | —    | 3.98 |
|                  | 青     | 0.09 | 0.15 | 0.26 | 0.42 | 0.84 | 0.88 | 0.90 | 0.75 | 1.01 | 1.15 | —    | 1.48 |
| 同上試料<br>一個<br>月後 | 黃     | 2.6  | 2.1  | 1.7  | 2.1  | 2.2  | 2.7  | —    | 2.8  |      |      |      |      |
|                  | 赤     | 1.7  | 1.7  | 1.7  | 1.9  | 3.2  | 4.0  | —    | 4.5  |      |      |      |      |
|                  | 青     | 0.6  | 0.8  | 0.7  | 0.8  | 1.3  | 1.6  | —    | 1.7  |      |      |      |      |
| 70°C             | 黃     | 2.90 | 3.20 | 3.32 | 3.92 | 4.29 | 4.15 | 4.15 | 4.18 | 4.30 | 4.71 | 4.66 | 4.44 |
|                  | 赤     | 3.63 | 3.80 | 3.90 | 4.25 | 4.31 | 4.39 | 4.39 | 4.31 | 4.44 | 4.70 | 4.60 | 4.20 |
|                  | 青     | 0.74 | 0.88 | 0.90 | 1.00 | 1.41 | 1.46 | 1.48 | 1.65 | 1.70 | 1.85 | 2.03 | 2.05 |
| 50°C             | 黃     | 2.12 | 2.67 | 2.88 | 3.13 | —    | 3.10 | 3.10 | 3.10 | 3.10 | 3.20 | 3.91 | 4.12 |
|                  | 赤     | 3.07 | 3.61 | 4.02 | 4.29 | —    | 4.21 | 4.23 | 4.23 | 4.25 | 4.20 | 4.35 | 4.70 |
|                  | 青     | 0.44 | 0.50 | 0.62 | 0.66 | —    | 0.70 | 0.82 | 0.80 | 0.72 | 0.88 | 1.25 | 1.30 |

Bakelite Compound 中에 介在하는 resin 의 硬  
 化度를 第1報와 같은 方法으로 測定하는 것이  
 目的이다.

I 實驗方法及結果

(1) 供試料의 性質

가) 初期縮合物의 alcohol 溶液

第1報와 如히 製成한 phenol-formal-  
 dehyde 初期縮合物을 50% alcohol 溶液으로  
 調製한다.

나) 木粉

赤松의 木粉을 Ball mill로 82-100mesh  
 로 粉粹한것으로 그 性質은 다음과 같다.

- (i) alcohol 抽出物.....2.62%
- (ii) 水分含有率.....9.29%
- (iii) Pentosan.....11.54%

(2) Bakelite Compound 調製

前記 50% resin 溶液을 計算量의 乾燥의 木  
 粉과 充分히 混合하여 resin 分이 40%가 되  
 도록 한後, 扇風機로 室溫에서 充分히 乾燥하  
 고 alcohol 臭氣가 없도록한다. 以上과 같이하

여 調製한 Compound는 揮發分이 18.32%이  
 었다.

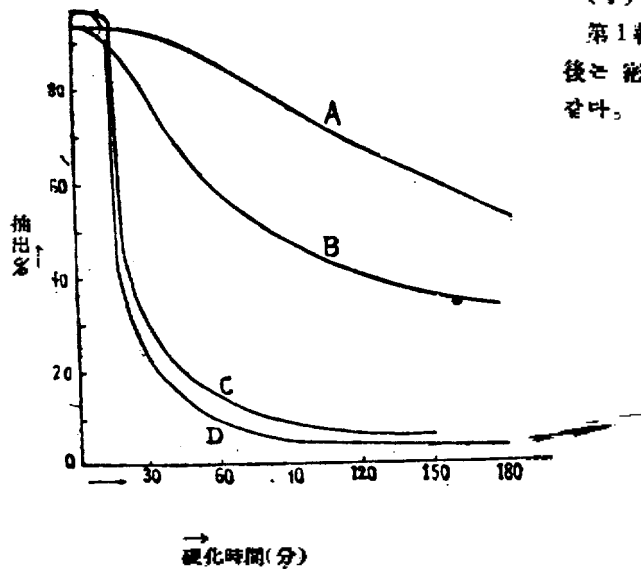
(3) 加熱硬化及抽出率測定

第1報와 如히 90°C, 70°C, 50°C에서 各所定  
 時間에 加熱硬化하여 第1報와 同方法으로 抽  
 出한다. 그 結果는 第6表와 같다.

第 6 表

抽出試驗結果

| 時間(分) | 溫 度 90°C | 溫 度 70°C | 時間(分) | 溫 度 50°C |
|-------|----------|----------|-------|----------|
| 0     | 93.50    | 93.50    | 0     | 93.50    |
| 15    | 91.49    | 92.80    | 10    | 92.13    |
| 25    | 83.75    | 92.04    | 15    | 91.92    |
| 30    | 78.77    | 91.54    | 25    | 92.08    |
| 35    | 73.21    | 91.21    | 35    | 91.11    |
| 45    | 66.25    | 89.38    | 45    | 91.20    |
| 60    | 57.74    | 83.32    | 55    | 91.53    |
| 75    | 53.04    | 79.69    | 65    | 88.74    |
| 90    | 46.81    | 74.71    | 75    | 89.39    |
| 120   | 43.18    | 66.10    | 85    | 86.54    |
| 150   | 36.17    | 59.57    | 95    | 84.59    |
| 180   | 35.42    | 51.94    | 105   | 81.63    |
|       |          |          | 115   | 79.85    |



硬化時間(分)

第 1 圖

抽出率曲線

- A: Bakelite Compound 硬化溫度 70°C  
 B: " " " 90°C  
 C: Pure Resin " 70°C  
 D: " " " 90°C

(4) 加熱硬化에 의한 重量減少率測定  
 第 1 報와 同一하게 測定한다. 그러나 硬化後는 密檢하여 保存한다. 그 結果는 第 7 表와 같다.

第 7 表

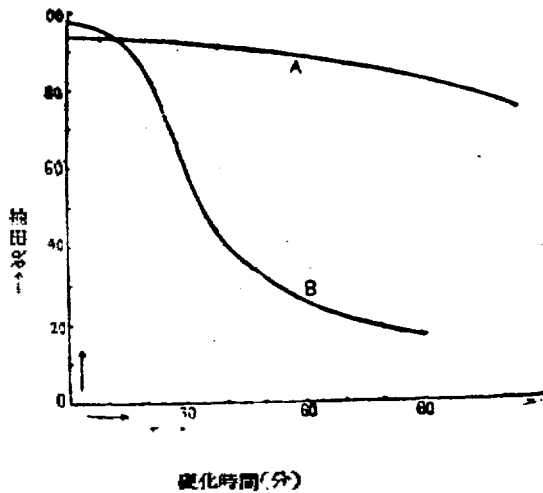
重量減少率測定結果

| 時間(分) | 90°C (%) | 70°C (%) | 50°C (%) |
|-------|----------|----------|----------|
| 0     | —        | —        | —        |
| 15    | 23.45    | 22.92    | 3.21     |
| 20    | 24.76    | 24.25    | 8.59     |
| 25    | 25.86    | 25.38    | 13.94    |
| 30    | 25.93    | 25.31    | 15.57    |
| 45    | 25.41    | 25.70    | 23.98    |
| 60    | 26.05    | 25.86    | 23.93    |
| 75    | 26.08    | 25.51    | 23.97    |
| 90    | 26.11    | 25.96    | 24.22    |
| 120   | 26.03    | 25.96    | 24.46    |
| 150   | 25.76    | 25.94    | 24.66    |
| 180   | 25.96    | 26.01    | 24.51    |

II 第 1 ~ 2 報實驗結果考察

Phenol-formaldehyde 初期縮合物이라는 것은 分子量이 다른 高級 Benzyl-alcohol 及 그 異性體(文獻前記)의 複雜한 混合物이다. 그것은 縮合生成理論을 보면 判然히 알수가 있는 것이다. 그러므로 그 重合度라는 것도 平均重合度를 意味하는 것이다. 또 硬化에 있어서도 resin 全體가 同時에 硬化하는 것이 아니라 上記混合物中에는 硬化時間의 差가 있을 것이다. 그러므로 本實驗은 그 硬化時間의 差 即 硬化가 덜된 alcohol 可溶部의 減少率로 硬化를 觀察하였다. 그 結果를 綜合考察하면 다음과 같다.

- (1) Pure Resin이 Bakelite Compound 보다 硬化가 速하다.
- (2) 硬化溫度가 높을수록 硬化가 速하다.
- (3) 第 1-2 報를 通하여 下記時間에는 硬化速度가 大變히 速하고 2時間前後에는 그렇게 慢하여지지 않는다.



硬化時間(分)

第 2 圖

抽出率曲線

硬化溫度 50°C

- A: Bakelite Compound  
 B: Pure Resin

|                   |   |                    |
|-------------------|---|--------------------|
| Pure resin        | } | 60°C.....15分~30分   |
|                   |   | 70°C.....15分~30分   |
|                   |   | 80°C.....10時間~30時間 |
| Bakelite Compound | } | 90°C.....15分~50分   |
|                   |   | 70°C.....30分~90分   |
|                   |   | 50°C.....50時間以後    |

(4) 第1~2報를 통하여 硬化曲線은 同一한 高次曲線이며 硬化溫度의 低下에 따라 時間單位는 急速度로 커진다. 그러므로 本實驗結果로서는 90°C가 가장 實用的이며 溫度의 低下에 따라 實用價値는 急速度로 적어진다.

(5) 第1~2報에 있어서 硬化量의 抽出%가 96.88%이고 100%에 未及하였다는 것은

- (i) resin 中에 水分을 包含한 不純物의 含有
- (ii) Soxlet 中에서 硬化하여 抽出되지

않는點

(iii) Soxlet 中에서 硬化하므로 縮合에 依하여 生成한 水分에 因한點

以上の 原因에 依한것이라고 生覺하였다.

(6) 第2報에 있어 硬化量의 抽出%가 第1報와 一致하지 않고 93.5%라는 것은 木粉에 浸透한 resin 이 pure resin 보다 抽出이 困難하다는 것과 抽出中 硬化의 進行이 pure 狀態에 있을 때보다 速하다는 것을 意味한다.

(7) 重量減少率測定은 抽出實驗의 補正程度이고 硬化度와의 關係를 本實驗에서는 發見치 못하였다.

(8) 色調의 變化는 硬化에 따라 急速히 變化하여 安定性이 없으므로 硬化度와의 關係는 一定치 못하다.

(中央工業研究所 有機化學科) (1932年11월 15日受理)

## 甘味劑의 合成

成 佐 慶

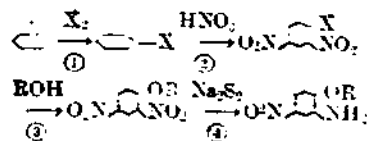
### 要 約

最近 2-Amino-4-nitrophenol 및 그 Alkyl ether 의 甘味에 對한 News 가 傳하여져고있어 特히 n-Propylether 는 蔗糖의 4,000 倍의 甘味를 가졌다고 한다. 本報에서는 그 合成條件을 檢討하였고 同時에 2-Amino-4-nitro-toluene 2-Amino-4-nitro benzoic acid 를 合成하여 그 甘味를 試驗하였다.

### 序 論

炭水化物系天然甘味劑以外에 多數의 人工甘味劑가 있으나 最近에 (Verkade, A.C.S. News, 1946) 從來의 化合物과는 比較할수 없는 新甘味의 化合物이 發見되었다. 이것은 m-Nitraniline 系化合物로 特히 2-Amino-4-nitrophenol 의 alkyl ether 가 顯著하며 그中 n-Propyl ether 는 蔗糖의 4,000 倍의 甘味를 가졌고 人體에 無害하며 弱

酸에 安定하고 今次大戰中 歐洲에서 많이 使用되었다 한다. 다만 물에 對한 溶解度가 大端 작음 (196.9g/100°C) 이 甘味가 너무나 크므로 實用上에는 無妨하다 한다. 그리하여 이 化合物의 合成條件을 決定하기爲한 若干의 實驗을 하였다. 著者가 取한 經路는 다음과 같다.



그밖에 2-Amino-4-nitrotoluene 및 2-Amino-4-nitro-benzoic acid 도 合成하여 그 甘味를 確認하였다.

[1] 1-Ethoxy-2-Amino-4-nitrobenzene.

### 의 合成

1. 起反應經路에 있어 alkyl 基로 Ethyl 基를 採擇하였다.