グアニルメラミンとホルムアルデヒドとの樹脂化反応経過と生成物の性質^{*1,*2}

(昭和 41 年 3 月 26 日 受理)

倉林 正弘・柳谷 康新・渋谷 勲^{*3}

モノグアニルメラミンは s-トリアジン環を有する多官能性アミンでアンモニア程度の塩基性を有する。ホルマリンに溶解させると、メチロール化に続くメチレン結合ならびにメチレンエーテル結合の生成により疎水性のゲルが得られる。酸を加えると反応は遅くなり親水性のゲルが生成し、中和点においては安定な樹脂液が得られる。メチロール化物や生成樹脂の構造を研究した結果、メチロール化やメチレン結合の生成はグアニジノ基よりも側鎖アミノ基において起こりやすいことが推定された。酸を加えるとグアニジノ基はグアニジニウム塩型をとってさらに安定化するので、生成樹脂は三次元構造が発達せず、そのために親水性ゲルないしゾルの形をとるものと考えられる。

試作した成型粉のうち反応を比較的初期に止めたものは良好な成型性を有し、成型物はメラミン樹脂に近い耐水性その他の性能を示した。またゲル状に硬化したものは 5 meq/g 程度の陰イオン交換能を示し、弱塩基性イオン交換樹脂としての実用性が示された。

1 緒 言

グアニルメラミン (モノグアニルメラミン, 4,6-diamino-s-triazin-2-yl-guanidine, 以下 Gm と略記) は一般に構造 [I] が与えられており, 1949 年に MacLean ら¹⁾によって, ジシア

ンジアミドに塩化水素の作用で, 高収率で合成された。このものがホルムアルデヒド (以下 F と略記) と樹脂化することは, 二の特許^{1,2)}に言及されており, またこの樹脂が助染剤³⁾や耐燃処理剤に使用できるという特許もあるが, 樹脂化反応や生成物の性質についてはほとんど知られていない。

著者らは Gm が原料的に恵まれており, またメラミンやグアニミン類と同じ多官能性アミノ s-トリアジン化合物である点から, F との付加縮合反応による熱硬化性樹脂成型材料の試作を行った。また Gm は $pK_{b1}=4.57$, $pK_{b2}=11.52$ (25°C) の塩基性を有し, ゲル状に樹脂化したものは陰イオン交換性を示すので⁵⁾, 弱塩基性イオン交換樹脂としての実用性を検討した。前報^{*2}では希薄溶液中での反応速度論的研究について述べたが, 本報では濃厚溶液中での反応経過, 付加縮合生成物の性質および前述の試作実験の結果などについて述べる。

2 実験および実験結果

2・1 濃厚溶液中での初期反応経過

2・1・1 実験方法 Gm および Gm·HCl は前報記載^{*2}のものを使用した。F は市販のホルマリンで d_4^{18} 1.09, F 33.47 wt%, メタノール約 5 wt% 含有のものをカセイソーダで pH 7.0 とし使用した。

反応容器はテレックス製 30 ml 入り太目の共栓付試験管で, これに Gm または Gm·HCl を秤取し, 所定量のホルマリンを加え所定温度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節した恒温水槽に浸漬し, 手でふりまぜて完全に溶解させてから, 同水槽内に設置したフリマゼ機 (試験管 10 本を載せられる) に装着する。多くの場合試料の溶解は 150 秒以内で完了したが, 溶解が完了するまでに要した時間の 1/2 が経過した時刻をもって反応開始時刻とした。

所定の反応時間を経過したら試験管を取り出し, 外観, 流動性を観察後, 手でふりまぜながらビュレットより水を滴加し, 沈殿が生成し始める (Clouding point) までに加えた水の量から希釈度 (ml/g·Gm) を知る。

最後に試験管の内容をメスフラスコに移し, その一部につき前報記載^{*2}の亜硫酸ナトリウム法, ヨウ素法および酸処理ヨウ素法で, 全結合 F, メチロール化 F, メチレン結合 F およびエーテル結合 F を測定する。

反応中の樹脂液の pH は試験管内に直接電極を挿入し, 前報記載の精密ガラス電極 pH 計で測定した。

2・1・2 塩酸の影響 Gm 1 mol に対し F 5 mol (以下 F/Gm : 5 と略記), 塩酸 0~2 mol (HCl/Gm : 0~2) とし, 60°C で反応経過に及ぼす酸の影響を調べた。

図 1 においてメチロール化 F は全結合 F を示す実線とメチレンおよびエーテル結合 F の合計を示す破線とのへだたりで示され, エーテル結合 F は破線とメチレン結合 F を示す点線とのへだたりで示される。全般的に希薄溶液での反応経過に類似し, 各反応とも HCl/Gm が 1 で最も遅くなる。メチロール化反応は特にアルカリ性で促進され, 速かに動的平衡に達する傾向を示すのに対し, 酸性では促進される度合が幾分低く, メチレン化と逐次反応的な関係に近づくことを示している。最終的なメチロール化 F/Gm の値はアルカリ性で約 1, 酸性で約 0.5 を示す。メチレン化反応

*1 この報文を「グアニルメラミン・ホルムアルデヒド樹脂に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 倉林正弘, 柳谷康新, 渋谷 勲, 日化, 87, 270 (1966)。

*3 Masahiro KURABAYASHI, Kōshin YANAGIYA, Isao SHIBUYA 東京工業試験所: 東京都目黒区中目黒。

1) U. S. P. 2,537,840 (1951)。

2) Ger. P. 1,178,074 (1962)。

3) Swiss P. 300,313 (1954)。

4) U. S. P. 2,779,691 (1957)。

5) 倉林正弘, 柳谷康新, 特許公告, 昭 34-5594 (1959)。

図1 反応経過におよぼす塩酸の影響

反応温度 60°C, F/Gm: 5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
HCl/Gm	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.0057	1.0143	1.057	1.25	1.50	1.75	2.00
pH	9.5	8.0	7.2	6.4	4.5	3.55	3.35	3.0	2.0	1.3	0.75	0.4

●—●—: 全結合F, --●—●—: メチレンおよびエーテル結合F,
 ...●—●—: メチレン結合F

は時間に対しほぼ直線的に進行し、酸性では特に強く促進される。メチレン結合 F/Gm の最終値は一応 pH には無関係に2に近い値を示しているが、反応がこのような進行した段階ではヨウ素法および酸処理ヨウ素法の操作中沈殿が生成するようになるので、分析結果に多少の誤差のはいる可能性が考えられる。エーテル結合 F/Gm の値は pH 3 以下ではほとんど無視できるが、それ以上ではほぼ0.7の一定値に達する。なお別にメタノールを反応系に添加したところ、むしろエーテル化 F/Gm の値が若干低下を示したことから考えて、エーテル化の原因は原料ホルマリン中のメタノールによるメトキシル化ではなく、ビスメチレンエーテル結合の生成であるとみられる。

反応中樹脂液の pH はほぼ一定に保たれる。また HCl/Gm に対する樹脂液の性質、ならびにその時間的変化の関係は図2に示すようにきわめて特徴的である。

2・1・3 反応温度の影響 F/Gm 5, 塩酸無添加, 40~60°C で反応を行なった結果を図3に示す。全般的にみてこの温度範囲では反応過程に大きな変化はみられず、また希薄溶液中での実験結果^{*2}と比較して、エーテル化が 40~50°C の低温でも相当進行する点を除いてはほぼ同様である。反応中 pH は

図2 反応生成物に対する塩酸の影響

60°C~室温, F/Gm: 5 --x--x--x--: pH

疎水性ゲル 親水性ゲル 冷時沈殿生成

9~10 を示し、メチロール化とエーテル化が反応初期に動的平衡に達するのに対し、メチレン化は反応初期においてはほぼ直線的に進行し、見掛けの活性化エネルギーとして 18.3 kcal/mol を示した。希釈度とメチレン結合 F とを示す曲線の交点は各温度を通じメチレン結合 F/Gm で 0.5 付近にあり、付加縮合物の構造がこの温度範囲では大差ないことを示すものと考えられる。

2・1・4 モル比の影響 40°C および 60°C, 塩酸無添加で F/Gm を変化してみたところ反応経過に及ぼす影響は少なかった。図4は 60°C における結果であるが、メチロール化とエーテル化は F/Gm の増加とともに増大し、特にエーテル化において著しい。メチレン化速度は F/Gm が 5 までは両者比例の関係にあるが、

図3 反応温度の影響

F/Gm: 5, HCl 無添加, pH: 9~10

●—●—: 全結合F, --○—○—: メチレンおよびエーテル結合F,
 ...●—●—: メチレン結合F, --x--x--x--: 希釈度

図4 ホルムアルデヒドモル比の影響

60°C, HCl 無添加, pH 9.1~9.3

A B C

F/Gm 3 5 10

図中の記号は図3と同じ

10 ではかえって低下を示した。希釈度とメチレン結合 F/Gm との関係も前述の反応温度を変化した場合と同様である。

2.2 メチロール化生成物の性質

前報²では希薄溶液中での動力学的研究から Gm のメチロール化に対する官能性を 3.5 と決定し、 π 電子密度の計算その他によってメチロール化が Gm の 11, 12 位よりも 7, 8 位に起こりやすいことを推定したが、その後これらの問題をさらに追求する目的で、Gm・HCl と F との初期反応生成物に溶剤による分離操作を試みた。

予備的実験の結果、Gm のメチロール化物（塩酸塩）は中性溶剤としてはわずかに水や低級アルコールに可溶であり、しかもこれらの溶剤中では F を離脱あるいは付加して平衡混合物に移行する傾向が強いため、各メチロール化物を単離することが困難なことがわかった。ここでは比較的 F の移動の激しくないエタノールを用い、原料組成の単純な F/Gm・HCl が 1 の初期反応生成物よりモノメチロール Gm・HCl・H₂O の組成を有する 1 成分を単離してその構造を検討した結果を述べる。

Gm・HCl 10.08 g (0.049 mol) を水 200 ml に加熱溶解し、40°C の恒温水槽に浸漬し、ホルマリン 4 ml (0.049 mol) を加え、ときどきかきまぜて 2 時間後に浴温を 30°C に下げて一晩放置した。この間反応液の pH は約 6 を示した。透明な反応液は浴温 40°C で減圧濃縮、乾固し、全生成物として白色粉末 10.8 g を得た。つぎにこのものにつき表 1 に示すような分離操作を行ない、表 2 に示すような抽出物を得た。

この結果全生成物は Gm・HCl とモノメチロール Gm・HCl との混合物よりなること、エタノールに対する両成分の溶解度が接近していること、モノメチロール Gm はエタノールで処理中徐々に F を離脱するのみで、高次のメチロール化物に移行しないことなどがわかった。表 2 をみると結晶 ① はモノメチロール Gm

表 1 メチロール化 Gm の分離操作

表 2 分別抽出物の試験結果

試料	(g)	R_f 値 ^{*4}		ヨウ素法 F (wt%)
		0.29	0.41	
反 応 液		0.29	0.41	
全 生 成 物	10.8	0.29	0.41	10.28
結 晶 ①	2.0		0.41	12.33
不 溶 物 ①	8.0	0.30	0.41	8.67
結 晶 ②	1.0			9.37
不 溶 物 ②	6.0			
結 晶 ③	0.6			8.65
不 溶 物 ③	5.4			6.95
結 晶 ④	3.8			5.36
不 溶 物 ④	1.5			4.90

に相当する 1 個のスポットを与え、ヨウ素法 F 含量もモノメチロール Gm・HCl・H₂O の理論値 11.88% に近い値を示している。さらに元素分析の結果も満足すべきものであった。このものは 110°C において水分の一部を失い、水に不溶性の縮合物に変化する。

	C%	H%	N%	Cl%	残(0%)
結 晶 ①	24.33	5.02	43.41	13.62	13.62
モノメチロール Gm・HCl-水和物 C ₅ H ₁₀ N ₈ O・HCl・H ₂ O	23.77	5.18	44.35	14.03	12.66

図 5 は KBr 法による結晶①の赤外吸収スペクトルを Gm・HCl および Gm のそれと比較したものである。805 cm⁻¹ の吸収はアミノ s-トリアジン環の面外変角に相当⁶⁾、1010 cm⁻¹ はメチロール基の C-O 伸縮、1160 cm⁻¹ は ϕ -NH-R の N-R 伸縮の領域にあり、Gm の 7, 8 位の窒素とメチロール炭素間の伸縮によるものと推定される。1375 cm⁻¹ の吸収は Gm・HCl にも見られ

^{*4} 1 次元ペーパークロマトグラフィーにおける R_f 値、展開剤: BuOH: AcOH: H₂O = 4: 1: 2, 室温, 発色剤: 坂口試薬, Tollens 試薬, R_f 0.29~0.3 は Gm・HCl, R_f 0.41 はモノメチロール Gm・HCl, 高次メチロール化 Gm に相当するスポット (R_f 0.50, 0.64) は出現しなかった。

6) 滝本雅祥, 日化, 85, 168 (1964)。

図5 結晶①, $\text{Gm} \cdot \text{HCl}$ および Gm の赤外吸収スペクトル
実線: 結晶①, 破線: $\text{Gm} \cdot \text{HCl}$, 点線: Gm

るが Gm には存在しない。一般に置換グアニジン塩類はこの領域に C-N 伸縮による特性吸収を有し、置換基の相違により 50 cm^{-1} 以内の変動を示すが⁷⁾、結晶①と $\text{Gm} \cdot \text{HCl}$ の吸収がまったく一致することは結晶①のグアニジウム基がメチロール化を受けていないことを示すものと推定される。 1530 cm^{-1} は s -トリアジン環に特有の吸収であり、 1640 cm^{-1} 付近および $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の吸収はアミノ基ならびにグアニジウム基の N-H 変角および伸縮によるものである。 $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ に見られるふくらみはメチロール基のキレーションした水酸基の O-H 伸縮によるものであろう。

以上の結果、結晶①はモノメチロール $\text{Gm} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることは確実で、メチロール基の位置は 7, 8 位と推定され、前報の考察とも一致する。

2.3 生成樹脂の性質

Gm は F/Gm が 2 以上の 37% ホルマリンに室温で溶解する。また F/Gm が 1.5 までは反応の進行につれて順次溶解させることができる。反応液は次第に粘度を増し、ゲル化して流動性を失い、水分の蒸発につれて不溶、不融性の樹脂を生成する。反応液の pH は室温で約 11, 60°C で約 9 を示し反応中はほぼ一定に保たれる。ゲル化に要する時間は室温で 1 カ月前後、 60°C で約 1 時間である。酸を加えた場合も、はじめはゼリー状にゲル化するが、さらに加熱を続けると不溶不融性の樹脂となる。しかし HCl/Gm が 1.6 をこえると生成物は最後まで水溶性である。

樹脂化反応を比較的初期に中止して、 80°C 以下の温度で乾燥し粉末としたものは熱圧成型することが可能であり、また樹脂化を中程度で止めたものは網目状構造をとるらしく、陰イオン交換能を示した。ここでは Gm および $\text{Gm} \cdot \text{HCl}$ を原料として、中程度樹脂化生成物および熱圧成型物を調製してその構造を調べた結果について述べる。

まず $\text{Gm} \cdot \text{HCl}$ 134.4 g, ホルマリン 200 ml (F/Gm : 4) を 80°C で 40 分間かきまぜ、得られた粘稠な樹脂液を平皿に移し、 80°C に加熱して 30 時間乾燥した。収量 205.6 g, これを粉碎して 30~100 メッシュとしたものを試料 A とする。試料 A を 1 N カセイソーダと 1 N 塩酸に 3 回交互に浸漬、水洗して低縮合物を除去し、最後に 1 N カセイソーダに浸漬し、水洗、乾燥したものを試料 A_{OH} とする。また試料 A_{OH} を 1 N 塩酸に浸漬、水洗、 80°C で乾燥したものを A_{Cl} とする。

7) "Sadtler Standard Spectra", Sadtler Research Laboratories, INC, No. 8901, 8902, 1337, 2218, 6378, 16115, 14499, 22145.

つぎに Gm 166.3 g と水 350 ml, ホルマリン 200 ml (F/Gm : 2.5) とを 68°C で 34 分間気密かきまぜ後 80°C で 24 時間乾燥した。収量 249 g. これを 30~100 メッシュに粉碎したものを試料 B とする。試料 B を前と同様に酸とアルカリで処理し、最後にアルカリ処理したものを B_{OH} , 酸処理したものを B_{Cl} とする。

最後に F/Gm 4, 60°C で樹脂化、乾燥、粉碎したものを $4 \times 6 \times 70 \text{ mm}$ の型を用い、 140°C , 200 kg/cm^2 で圧縮してガラス状に成型したものを試料 C とする。

これら各試料の元素分析値とそれより求めた Gm 1 mol あたりの F , 塩酸および酸素のモル数を表 3 に、また KBr 法による赤外スペクトルを図 6 に示す。

表 3 樹脂化生成物の組成

試料	原料 (mol/Gm)		元素分析値 (%)				Gm 1 mol 当りの結合モル数		
	F	HCl	C	H	N	Cl	F	HCl	O
A	4	1	31.03	4.57	40.25	13.72	3.19	1.08	1.81
A_{OH}	4	1	36.69	5.00	51.14	0.00	2.69	0.00	0.98
A_{Cl}	4	1	30.46	4.85	45.88	12.64	2.19	0.87	0.94
B	2.5	0	35.33	4.92	48.02		2.86	0.00	1.71
B_{OH}	2.5	0	33.81	4.81	53.85	0.00	1.86	0.00	0.97
B_{Cl}	2.5	0	28.34	4.29	47.49	11.80	1.57	0.79	1.19
C	4	0	36.01	5.08	46.67		3.43	0.00	1.84

図6 樹脂化生成物の赤外吸収スペクトル

まずこの樹脂は構造中に含まれる Gm に対し当モルに近い塩酸を可逆的に付加し得ることがわかる。つぎに試料 A および B のような未洗浄樹脂では F および酸素の結合比が多いことと、 1025 cm^{-1} と 1310 cm^{-1} に C-O と O-H の特性吸収、 $1120 \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ に C-O-C の特性吸収が見られることから、樹脂内にメチロールおよびエーテル構造を多量に含むことがわかる。また熱圧成型試料 C は元素分析結果と赤外スペクトルが試料 B と類似しているため、成型操作によつてはメチロールおよびエーテル結合はあまり破壊されないものと見られる。

酸、アルカリ処理した試料は、 F , 酸素結合比ならびにメチロール基の特性吸収が相当低下しているが、エーテル結合の特性吸収はあまり低下を示さないことから、このような処理によりメチロール基の分解あるいはメチロール化低縮合物の溶出が選択的に行なわれるが、エーテル結合はあまり破壊されないと思われる。

Gm・HCl を原料とした未洗浄試料 A とその酸処理試料 A_{Cl} とのグアニジウム特性吸収の位置は 1370 cm⁻¹ で、前述の Gm・HCl およびモノメチロール Gm・HCl の吸収位置とほとんど一致しているのに対し、Gm を原料とした酸処理試料 B_{Cl} では 1340 cm⁻¹ に吸収が移動している。一般に二置換グアニジン類のこの領域における吸収は一置換グアニジンよりも低波数側にずれる傾向がある⁷⁾ので B_{Cl} では多数のグアニジノ基が結合にあずかっているものと推定される。このことは Gm のグアニジノ基がアルカリ性では F と反応しやすいことを意味し、したがってアルカリ性で樹脂化すると中性や酸性で樹脂化するよりも三次元構造が発達することが予想され、図 2 に示した pH による樹脂液の変化もこのことで説明できる。

2.4 成型粉の試作と成型試験結果

Gm に対しホルマリンおよび酸類を所定量加え所定の温度で気密かきまぜを行ない、樹脂化を終えたところで口紙片を原料の Gm あるいはメラミンの 50 wt% 加え、よく混和した後 50°C で粉碎可能となるまで減圧乾燥し、これを乳鉢で 100 メッシュ以下に粉碎して成型粉試料とした。

試料ならびに市販対照試料の成型試験結果は表 4 に集録する。Gm 樹脂の成型物は尿素やメラミン樹脂と同程度の機械的強度を示す。酸を加えて樹脂化したものはよい成型性を示すが、耐熱水、耐候性で著しく劣るのに対し、酸を加えないものは成型性においてやや難点はあるが耐熱水、耐候性は良好である。このことは前述の試料 A と B の構造の相違からも予想できることである。

酸を加えない場合でも F/Gm を大きくすれば成型性は向上するが、成型片中のメチロール基やエーテル結合の割合が増大することによる耐水性などの低下が考えられる。そこでさらに実験の結果、乾燥樹脂の粉碎が可能な限度においてできるだけ樹脂化、乾燥を低温、短時間に行なうことによって F/Gm を 2.5 程度まで下げてでも優れた成型性が得られることがわかった。

実験結果の一例を示すと、Gm 102.6 g、ホルマリン 200 ml (F/Gm : 4)、40°C、150 分で樹脂化し、人絹パルプ 51.3 g と混和

し、室温で減圧乾燥し、粗砕機にかけたのちボールミルで 100 メッシュ以下とした。成型粉の収量 186.5 g、成型試験の結果は表 5 および表 6 に示すように良好な成型性とメラミン樹脂に近い諸性能が得られた。

表 5 試作品の流れ試験結果^{a)}

(試料 30 g, 120°C, 300 kg/cm²)

加圧時間 (sec)	10	20	30	40	50	60	70	計	硬化
流出量 (g)	3.1	1.8	1.5	1.0	3.8	5.4	0.6	17.1 (57%)	12.3

注 a) 日本カーバイド中央研究所の試験結果

表 6 試作成型片の性能

試験項目	Gm 樹脂	メラミン樹脂	尿素樹脂
曲 強 度 ^{a),b)}	8.1 kg/mm ²	JIS : 7 kg/mm ² 以上	
ロックウェル硬度 ^{a),c)} (1/4" OM スケール)	112	122	
耐水性 { 煮沸吸水量 ^{a),c)} 煮沸試験 (1 hr) ^{d)}	2.06 wt%/hr 光沢低下	1.0 wt%/hr 変化なし	崩壊
耐酸性 { 0.8% H ₂ SO ₄ 煮沸 (10 min) ^{a),c)} 同上、溶出ホルマリ ン ^{a),c)}	変化なし	変化なし	崩壊
10% H ₂ SO ₄ 室温 (30 day) ^{d)}	9.55 mg/cm ²	5 mg/cm ²	崩壊
耐アルカリ性 10% NaOH	光沢を失う	変化なし	光沢を失う

注 a) 日本カーバイド中央研究所の試験結果

b) 試験片 10×10×100 mm, 110~135°C, 300~450 kg/cm², 10~20 min

c) " 50 mmφ 円板, 110~140°C, 200 kg/cm², 5 min

d) " 4×6×70 mm, 130~150°C, 200 kg/cm², 5 min, 著者らの試験結果

2.5 陰イオン交換樹脂の試作と性能試験結果

2.5.1 実験方法 試料の調製は、Gm、ホルマリン、その他の原料を気密あるいは開放下に加温、かきまぜを行なって溶解反応させ、粘度が高まったならばかきまぜを中止して所定時間熟成する。ついで樹脂液を平皿にうつして所定時間乾燥し、秤量後破碎し、30~50 メッシュのものを 1~2 N の塩酸とカセイソーダに交互に二、三回浸漬してコンデショニングを行ない、最後にカセイソーダで活性化し、水洗後 80°C で乾燥して試料とした。

交換容量の測定は、試料の一定量を 0.1 N 塩酸の一定量に浸漬し、室温でときどきかきまぜて 24 時間後の塩酸濃度の減少から静的交換容量, meq・HCl/g・resin (以下 meq/g) を算出する。ほかに 0.01 N 塩酸による動的交換容量⁸⁾ meq/ml も測定した。

交換速度は、試料 0.6 g を 0.1 N 塩酸 100 ml に投入し、室温でフリマゼ機に載せ、塩酸濃度の減少を追跡し、交換容量-時間曲線を描いて比較した。

塩基強度の比較には試験管法⁸⁾を採用し、室温でときどきかきまぜて 14 日後に測定した pH 値と、試料に対する注加塩酸量 (meq/g) とで曲線を描いて行なった。

耐用温度試験は、試料約 10 g をガラス管につめ、恒温水槽中に立て、0.01 N 塩酸と 0.5 N カセイソーダとを交互に、液空間速度 (以下 SV, min⁻¹) 10 で、24 時間ずつ 10 回通過させて、重量減、交換容量ならびに塩基強度の低下を調べた。

水道水の脱塩試験は、強酸性樹脂 Amberlite IR-120 の活性型 400 ml を充填したカラムにコンデショニング済みの試料約 200 ml を充填した内径 22 mm の目盛付カラムをつなぎ、これに一定の流速で水道水を通じて流出液の電導度から漏出容量 (meq/ml) を決定した。

2.5.2 静的交換容量 表 7 は原料の F/Gm と生成樹脂の交換容量ならびに窒素含量との関係を、表 8 は原料 HCl/Gm の影響

表 4 樹脂化条件と成型試験結果

(金型 : 4×6×70 mm, 押込型, 成型条件 : 130~150°C, 200 kg/cm², 5 min)

原 料	樹脂化条件			結合 F (mol/ Gm)	成型片の性能					
	(mol/アミン)	温度 時間 (°C) (min)	pH		成型性 ^{a)} 成型前後	成型性 ^{a)} 成型前後	耐衝撃性 ^{b)} (kgcm/cm ²)	表面硬度 ^{c)} (Sho-性 ^{d)})	耐熱水 ^{e)} 性 ^{e)}	耐候性 ^{e)}
アミン F	HCl AcOH									
Gm	3	60	75	10.6	—	—	5.0	94	+	+
"	4	"	90	10.4	3.87	3.69	—	7.0	91	+
"	5	"	80	9.3	3.70	3.63	—	5.8	86	+
"	6	"	70				±	3.8	90	+
"	5 0.25	"	60	8.2			±	4.3	+	+
"	5 0.50	"	73	7.5			+	4.9	—	—
"	5 0.75	"	245	6.4			+	4.2	—	—
"	5 1.00	"	300	4.6			+	2.8	—	—
"	5	0.25	142	8.6			+	4.4	+	+
"	5	0.50	132	7.9			+	5.2	—	—
"	5	0.75	205	7.4			+		—	—
"	5	1.00	423	5.8			+		—	—
メラミン	2.25	100	40	2.55	+	+	8.7	92	+	+
成型粉 M (メラミン系)					+	+	5.1	91	+	+
" U (尿素系)					+	+	10.8	90	+	+

注 a) 鈹張りの生成状況より判断した。市販品を + とした。

b) Charpy 試験機, 30 kg, 20°C

c) Shore の Durometer による, 20°C

d) 蒸留水で 1 時間煮沸して亀裂を生じたものを - とした。

e) 約 1 カ月放置して亀裂を生じたものを - とした。

を示したものである。

表7 ホルムアルデヒドモル比と交換容量

試料 No.	F/Gm (モル比)	窒素 (wt%)	静的交換容量	
			(meq/g)	(HCl/Gm) ^{c)}
G ^{a)} -1	2	55.13	4.06	0.825
G-2	3	52.78	3.48	0.739
G-3	4		3.20	
G-6	5	49.95	2.98	0.668
G-5	6	48.52	2.86	0.660
A ^{b)} -6	1.5	56.02	4.69	0.938
A-1	2.0	54.66	4.61	0.944
A-2	2.5	53.99	4.55	0.944
A-3	3.0	52.64	4.34	0.918
A-4	4.0	50.84	4.27	0.922

注 a) 樹脂化：開放，70℃，1~2 hr，乾燥：70℃，24 hr

b) 樹脂化：H₂O/Gm=14，密閉，60℃，2~4 hr，乾燥：70~80℃

c) 窒素 % より計算した樹脂中の Gm 1 mol 当り交換される塩酸のモル数

表8 塩酸モル比と交換容量

試料 ^{a)} No.	HCl/Gm (モル比)	窒素 (wt%)	静的交換容量	
			(meq/g)	(HCl/Gm)
R-HCl-0	0	47.16	1.77	0.421
R-HCl-1	0.2		2.79	
R-HCl-2	0.4		2.71	
R-HCl-3	0.6	51.52	2.59	0.563
R-HCl-4	0.8	52.54	3.28	0.699
R-HCl-11	0.9		2.86	
R-HCl-5	1.0	51.64	3.42	0.741
R-HCl-6	1.2	48.38	3.51	0.813
R-HCl-7	1.4	47.19	3.11	0.738
R-HCl-8	1.6			

注 a) 樹脂化：F/Gm=4，濃塩酸使用，開放，80℃，1~2 hr
乾燥：80℃，24~70 hr

F/Gm と窒素含量ならびに静的交換容量とは全般的に見て逆比例の関係にある。原料に水を加え，密閉器中で樹脂化した方が水を加えないで開放蒸発下に樹脂化したものより容量ならびに樹脂中の Gm あたりの塩酸付加量が大きであるが，これには交換容量の測定に際して平衡に達していなかった場合があったことも原因している。密閉器中で樹脂化した方が交換速度の大きい試料が得られることはつぎに述べる。

2・5・3 交換速度 図7は実験結果の一部を示すものである。一般に交換速度は拡散に支配されるといわれ，樹脂の粒度とかきまぜの強さが大きく影響するが，ここではこれらの条件をほぼ一定としているので，交換速度の差は樹脂の網状構造の粗密に関連するものと考えられる。樹脂化条件として，低温，密閉容器，塩化アンモニウムの添加などが有効なことがわかる。

図7 イオン交換速度

0.1N HCl, 室温 (≈20℃)

—: Gm:F:H₂O=1:2.5:14 密閉, 60℃, ---: Gm:F:NH₄Cl=1:4:1.33 開放, 80℃,: Gm:F=1:3 球形, 63℃, ———: Gm:F=1:2 開放, 70℃, - - - - : Gm:F=1:6 密閉, 室温

図8 陰イオン交換樹脂の塩基強度

測定条件：室温，14 day

—: Gm:F:H₂O=1:2.5:14, 密閉, 60℃, ---: Gm:HCl:F=1:4 開放, 80℃,: Gm:F=1:2.5, 球形, 63℃, ———: メラミン:F:H₂O=1:2:14, 60~80℃, - - - - : Amberlite IR-45, - - - - : Amberlite IR-4B, - - - - : Amberlite IR-400.

図9 樹脂化，乾燥温度と塩基強度との関係

樹脂化条件：Gm:F:H₂O=1:2.5:14，密閉，1 hr，乾燥：24 hr

樹脂化，乾燥温度

—: 50℃, ---: 60℃,: 70℃, ———: 80℃, - - - - : 90℃

2・5・4 塩基強度 図8は数種の試料ならびに市販品の塩基強度試験の結果である。Gm・F樹脂は弱塩基性陰イオン交換樹脂に属するが，その中では比較的塩基性が強い方で，わずかながら中性

図10 耐温度試験結果

—●—: Gm:F:H₂O=1:2.5:14, 密閉, 70℃, ○: Gm:メラミン:NH₄Cl:F:H₂O=4:1:1:20:80, 密閉, 60~70℃, - - -●- : Gm:F:H₂O=1:2.5:14, 密閉, 70℃, 80℃熱処理, ●: Gm:メラミン:F:H₂O=4:1:12.5:80, 密閉, 60~70℃, ●: Amberlite IR-4B, ●: Gm:HCl:M:F:H₂O=4:1:15:80, 密閉, 70℃, ○: Amberlite IR-45

塩分解能も持っている。また $Gm \cdot HCl$ を原料としたものは Gm を原料としたものよりも塩基強度が幾分大である。これに対しメラミン樹脂の塩基強度は非常に弱く、このことから Gm 樹脂の塩基性が樹脂中に存在するグアニジノ基によることが説明される。

図 9 は樹脂化、乾燥温度と塩基強度との関係を示すもので、 $70^{\circ}C$ をこえると塩基強度の低下がやや目立つ。

2・5・5 耐熱水性 図 10 は耐用温度試験結果の一部であるが、 Gm 樹脂は耐熱水性の点で劣り、耐用温度は $50^{\circ}C$ 程度とみられる。原料として Gm の $1/4$ をメラミンで置換えると多少耐用温度が向上する。 $60^{\circ}C$ で試験後の試料の交換容量ならびに塩基強度の低下は軽度であった。なお F/Gm や HCl/Gm と耐熱水性との間には相関関係はみられなかった。

2・5・6 球形樹脂の試作と水道水の脱塩試験結果 Gm 21.7 g, ホルマリン 25 ml, 水 16 ml (1:2.5:8.5) をかきまぜながら $40^{\circ}C$ に加温溶解させる。別に 1 l 入り長型ビーカーにニトロベンゼン 320 ml と界面活性剤 Tween 60 4.2 g とを入れ、 $63^{\circ}C$ の水浴中に保持し、その中で 4 枚羽根の大型プロペラを 110~120 rpm で回転させながら前記の樹脂液を注加、分散させ、同温度に 3 時間かきまぜを続けて球形に樹脂化させる。さらに $60^{\circ}C$ に 66 時間、 $70^{\circ}C$ に 12 時間静置して熟成後樹脂球をロ別し、エタノールで 2 時間 Soxlet 抽出し、 $80^{\circ}C$ で 2 時間減圧乾燥後、さらに $80^{\circ}C$ で 44 時間硬化を行なった。収量 28.2 g, このうち 16~50 メッシュのものは 83.5% を占めた。以上の操作を数回繰返し、0.1 N 塩酸と 0.5 N カセイソーダでコンデショニングを行なって合計 109.4 g の球形試料を得た。このものはカセイソーダや炭酸ナトリウム溶液で容易に再生（再生利用率の最高は 74.5%）され、動的交換容量は 0.47 meq/ml (SV:10) を示した。

図 11 は球形試料 109 g を使用した水道水の脱塩試験結果である。0.5 N カセイソーダで再生した場合、当量鉱酸度 (EMA) 42.5 ppm, アルカリ度 37.5 ppm, $15 \sim 20^{\circ}C$ の水道水を SV 10~20 で通すと、 $20 \sim 100 \times 10^4 \Omega$ の脱塩水が $1200 \sim 1430$ l/l resin の割合で得られた。これは漏出容量に換算すると 1.02~1.21 meq/ml ($22.2 \sim 26.5$ kgrain/ft³) となる。また、この場合、樹脂層のかさ比重は再生時 0.507, 膨張率は 3%, 漏出点はかなり明瞭で、反復使用による性能の低下は見られなかった。

SV 20 で市販の弱塩基性樹脂と比較した結果、試作球形樹脂が 1.02 meq/ml の漏出容量を示したのに対し、Amberlite IR-45 は 0.76 meq/ml, 同じく IR-4 B は 1.26 meq/ml を示し、IR-4 B は粒子の破壊、流出が著しかった。

3 考 察

濃厚溶液中での Gm と F との反応は Gm のアミノ基に対する F の付加ならびに生成したメチロール基と他の Gm のアミノ基との間のメチレン結合生成による高分子化が主反応であるが、そのほかに、メチロール基間のビスメチレンエーテル結合の生成もかなり行なわれる。これらの反応は Gm の第一中和点 ($pH \approx 5$) で最も遅く、それよりも酸性においてはメチレン結合の生成が、またそれよりもアルカリ性においてはメチロール化とエーテル結

図 11 水道水の脱塩試験結果

合の生成とが特に促進される。以上の関係は F/Gm が 2~10, 反応温度 $30 \sim 60^{\circ}C$ の範囲ではわずかな変動を示すに過ぎない。

Gm の共役酸においては、メチロール化は側鎖アミノ基に起こりやすくグアニジノ基に起こりにくい。メチレン結合の生成についても同様の関係があるものと考えられ、図 2 で塩酸を添加すると親水性ゲルないしゾルの状態を示すのはこのためであろう。すなわち Gm は共役酸の形ではグアニジノ基が不活性なために 3 次元構造がとりにくいと考えるとこの現象がよく説明できる。一方、遊離の Gm では側鎖アミノ基に加えてグアニジノ基も比較的活動性となるので、3 次元化が進み、疎水性の不透明ゲルが生成するものと考えられる。このことは酸性縮合物とアルカリ性縮合物との赤外吸収スペクトルの相違からも推定された。第一中和点付近で得られる樹脂液は安定で、繊維処理剤などに適しているものと見られる。

樹脂化反応を初期に止め、パルプなどを加えて乾燥粉碎したものは熱圧成型が可能である。原料に酸を加えないときは耐水性その他に優れた成型物が得られるが、 Gm のアルカリ性のために熱硬化反応の速度が過大で成型性（流れ）が不足する傾向があるので、成型粉の製造行程においては樹脂化反応を進め過ぎないように反応時間や乾燥温度などに特に注意を払う必要がある。

また成型粉中に含まれるエーテル結合や、過剰のメチロール基は成型物中に残留して耐水性を低下させる一つの原因となるものと考えられるので、原料の F/Gm は成型性を阻害しない範囲でなるべく低く選ぶべきである。そのほか原料の一部をメラミンで置きかえると耐水性の向上が期待される。

この樹脂は構造中にグアニジノ基を保有するため、樹脂中の Gm 1 モル当りほぼ等モルの酸を可逆的に付加する。したがってゲル状に硬化したものは弱塩基性陰イオン交換樹脂としての用途が考えられ、実験の結果耐水性にやや不足な点を除いて実用に耐える試作品が得られた。

(昭和 31 年 4 月、日本化学会第 9 年会および昭和 35 年 4 月、日本化学会第 13 年会発表)

本研究のうち元素分析は東京工業試験所の杉田平助技官に担当して頂いた。また試作した成型粉の成型試験ならびに成型品の性能試験の一部を依頼するにあたり御便宜を賜った日本カーバイドの小枝幾久雄博士に感謝します。