

最近のフェノール樹脂(その1)

化学食品部

機能材料開発チーム 伊藤 修

フェノール樹脂が工業的に使用され始めてから、およそ70年になる。合成樹脂としては息の長い樹脂である。古い歴史を持つフェノール樹脂が広範囲な工業分野で他の工業材料に置き換えられないことはフェノール樹脂が汎用の熱硬化性樹脂として優れていることを示している。フェノール樹脂は、樹脂の製造方法及び基材・充填材・添加剤・処理剤などの選択により種々の工業分野において必要とされる多様な物性に適合させることができる。

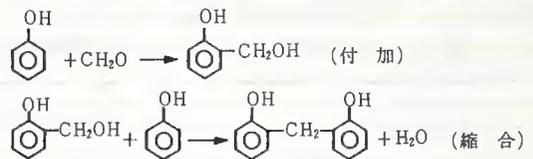
フェノール樹脂の特徴は従来耐熱性、耐水性、耐候性の良いことが基本的な特性であったが、最近の工業用樹脂全般のファイン化の流れの中で、フェノール樹脂もますます高品質化及び特性の多様化が要求されている。ここでは最近のフェノール樹脂の動向について、いくつかの応用例を紹介する。

1 フェノール樹脂の製法

フェノール樹脂の最近の動向を述べるまえに、簡単にフェノール樹脂のことについてふれてみる。¹⁾

フェノール樹脂の生成は、次式のような付加反

応と縮合反応の組合せで行われる。



しかし、フェノールとホルムアルデヒドを単に混合して加熱するだけでは反応が遅いので、触媒として酸または塩基を少量加えて反応させる。例えば、酸を触媒にしてフェノールを過剰モル比で反応させると、付加よりも縮合の方が反応速度が大きいので、ノボラックと呼ばれる安定な熱可塑性樹脂が得られる。一方塩基触媒では付加反応の方が優勢に進むので、ホルマリンを過剰に配合すると熱硬化性のレゾールが得られる。図1にはフェノール樹脂の生成から硬化までの過程を示す。図に示すようにノボラックはアルコールやアセトンなどに可溶性のもろい固形樹脂であるが、ヘキサメチレンテトラミンを加え加熱すると硬化樹脂

最近のフェノール樹脂(その1).....	1
繊維の黄変について.....	5
「メカトロニクス技術者研修」募集案内.....	6
ソフトドリンクの水の品質について.....	7
文献抄録.....	7

用途として考えられるのは、金属、セラミックス、ポリイミドなどにかわる超耐熱部品、ブレーキピストンなどフェノール材の限界を超える構造部品、軸受けなど耐熱、摺動特性を要する成形品などがある。そしてその耐熱特性やフェノール成形材なみのコストなどにより急速な市場拡大が期待される。

この他に耐熱性を有する分野で利用されているものにフェノール樹脂繊維「カイノール」がある。^{5,6)}これは、先ず過剰のフェノールにホルムアルデヒドを酸性触媒下において反応させ、ノボラック型フェノール樹脂を得る。これを熔融紡糸し、未硬化ノボラック樹脂繊維を得、さらに酸性触媒下、ホルムアルデヒドで慎重に硬化反応処理することによりカイノールが得られる。このカイノールの一般的特性を表2に、特徴を次に示す。

表2 カイノールの一般的特性

色	相	金茶色
比	重	1.27
繊維	径	10~40 μm (2~10デニール)
繊維	長	1~100mm
引張	強度	15~20 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ (1.3~1.8 $\text{gf}\cdot\text{デニール}^{-1}$)
引張	伸度	10~50%
引張	弾性率	300~400 $\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$
水分	率	6%/20 $^{\circ}\text{C}$ 65% RH

1) 防炎性

L.O.I (限界酸素指数) が30~34と有機繊維中でもっとも高く、また残炎、余じん、収縮もなく、燃焼ガスの毒性もきわめて少ない。

2) 耐熱性

空気中では、150 $^{\circ}\text{C}$ で長時間使用が可能で、瞬間的には1,000 $^{\circ}\text{C}$ 以上でも可、さらに、空気を遮断すれば200~250 $^{\circ}\text{C}$ まで可、逆に-197 $^{\circ}\text{C}$ でも特性の低下は認められない。

3) 断熱性

熱伝導率が0.024~0.039 $\text{Kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ である。

4) 耐化学薬品性

酸化性の酸や塩基性の熱濃厚溶液によりわずかな強力劣化があるのみで、化学薬品に対しきわめて強い抵抗性を示す。

5) 電気絶縁性

カイノールを補強材に用いた樹脂成形品は木粉、

アスベストに比べ、体積抵抗が1~2桁向上する。

6) 親和性

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴムとの親和性に優れ、抜群の濡れ状態、接着状態を示す。

7) 活性炭の特徴

1,500~2,500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の細孔面積をもち、抜群の吸着速度と吸着容量をもっている。

用途としては、次のようなものがある。

1) 防災安全用品

消防服、安全作業服、溶接用シート、電線用材料、安全保護具。

2) アスベスト代替

摩擦材料、ガスケット、各種断熱材。

3) 複合材料

耐熱ゴム、絶縁材料、電子材料、防火塗料。

4) 炭素繊維

電磁波遮蔽材、グラウンドパッキン、導電材。

5) 活性炭繊維

医療用品、二重層キャパシター、溶剤回収。

このようにカイノールは多機能特殊繊維として多くの分野で使用され始めているが、現在もさらに、高性能、高機能を求めて研究が進められており、新素材として今後ますます発展するものと期待されている。

3 マトリックスとしてのフェノール

フェノール樹脂をマトリックスとしてポリマーアロイによる改質が研究されている。山本らは、フェノール樹脂の脆さを改善するためにフェノール樹脂と各種エラストマーのブレンド樹脂硬化物における相互作用及び樹脂硬化物の機械的性質について検討を行った⁷⁾。それによると、フェノール樹脂と各種エラストマーの樹脂硬化物の破断面の電子顕微鏡観察の結果から、ポリウレタン(PU系) < アクリロニトリル-ブタジエン (NBR系) < エチレン-醋酸ビニル(EVA系) < スチレン-イソブレン-スチレン共重合体 (SIS系) の順に分散相が凝集し、分散粒径が大きくなることが確認され、エラストマー分散粒径の順番はSP値によって整理されることがわかった。つまり、エラストマーのSP値がフェノールレゾール(PR)のSP値に近くなるにつれて分散粒径が小さくなることが認められた。また、ブレンド硬化物の引張試験から、エラストマー分散粒径の小さなPU系、NBR系、メタクリル酸メチル-ブタジエン(MBS系)では、

エラストマーのブレンド比が増大するとともに、伸びは増大したが、破断強度は低下する傾向にあった。このようにPU系、MBS系、NBR系ではエラストマーブレンド効果が発現し、フェノール樹脂の改善が認められたが、EVA系、SIS系ではフェノール樹脂の脆性は改善されなかった。

続いて彼らは、IPNによるフェノール樹脂の改質も行っている。^{8,9)} 一般にフェノール樹脂はラジカル重合禁止能を有すること、及びフェノール樹脂の縮合反応が極めて複雑であるためフェノール系IPN樹脂の研究はほとんどなされていない。彼らはまずフェノールレゾール中におけるメタクリル酸メチル(MMA)のラジカル重合について検討し、開始剤にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)や過酸化ジクミル(DCP)等を使用するとラジカル重合が進行することを確認したが、過酸化ベンゾイル(BPO)を用いると重合の進行は認められないと報告した。⁸⁾ 続いてビニル化合物としてポリエチレングリコールジメタクリレート(23G)とフェノールレゾールとのフェノール系IPN樹脂の合成の検討を行った。IPN化は次の条件で調整した。

IPN-1 23G、PRを約50℃で均一化させた後、DCPを加えた。得られた混合物をJIS-K-7113、4号形試験片に準じた短冊型モールドに入れ、170℃で90分間反応させ、重合反応と硬化反応を同時に進行させた。

IPN-2 上記IPN-1のDCPのかわりにAIBNを用い、70℃で60分間重合反応を進行させた後、引き続き170℃で90分間硬化反応を進行させた。

IPN-3 AIBNを用いて23Gの重合体を得た。これを粉砕し32メッシュのふるいを通して得られた粉体状ポリ23Gを上記IPN-1の23Gのかわりに用い、DCPを加えずに、硬化反応を進行させた。

そのようにして得られた3種類のIPN(IPN-1、IPN-2、IPN-3)と各単一成分(ポリ23G、

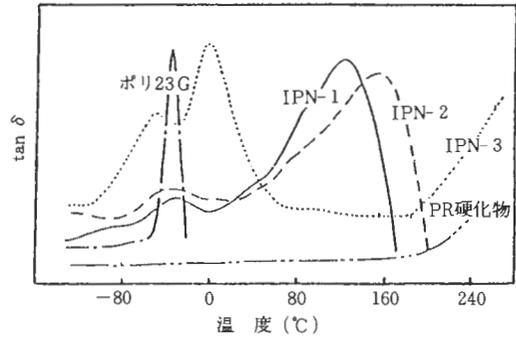


図2 (23G/PR)樹脂硬化物のtan δ

表3 IPN樹脂硬化物の比較

サンプル	反応条件	樹脂形状	引張特性		
			強度 (kgf/mm ²)	破断伸び (%)	弾性率 (kgf/mm ²)
IPN-1	重合) 同時進行 縮合	透明 均一	3.5	1.5	265
IPN-2	重合先行 ↓ 縮合	透明 一部不均一	2.4	0.7	360
IPN-3	重合体添加 ↓ 縮合	不透明 不均一	0.8	0.6	125
ポリ23G (ポリアクリレート)	重合	透明 均一	0.1	8.1	1
PR硬化物 (レゾール)	縮合	透明 均一	1.1	0.3	440

PR硬化物)の粘弾性におけるtan δのピークを図2に、物性値を表3に示す。

図からIPN-3では23GとPRの相互作用がほとんどない相分離状態でありIPN-2とIPN-1を比較するとIPN-1の方が23Gの影響を強く受け分散が良好であることが示唆される。このことは、電子顕微鏡におけるSEM観察写真でも示され、表に示される樹脂形態がIPN-3からIPN-1になるにつれて不透明不均一なものから透明均一になっていることでも理解される。また引張試験結果から樹脂硬化物の強じん性はIPN-3 < IPN-2 < IPN-1の順に大きくなっていることがわかる。この強じん性の序列は23Gの三次元重合体の分散状態が小さくなるにしたがって樹脂硬化物の均一性が増大したことに対応している。

参考文献

- 1) プラスチック読本, P.51 (1985).
- 2) プラスチック成形技術, 4[4], 9 (1987).
- 3) 高分子, 34[3], 241(1985).
- 4) ポリファイル, 26[1], 43 (1989).
- 5) 飯塚, 有田; 熱硬化性樹脂, 9, 3 (1988).
- 6) 高分子, 34[3], 220 (1985).
- 7) 山本, 安沢, 吉村; 第36回熱硬化性樹脂討論会, P.13 (1986).
- 8) 山本, 熊倉, 吉村; Polymer Preprint, Japan, 35[4], 802 (1986).
- 9) 山本, 安沢, 吉村; 第38回熱硬化性樹脂討論会, P.23 (1988).

〈技術資料〉

繊維の黄変について

黄変の種類は、有機ポリマーの老化、酸化によるもの、蛍光増白剤の光あるいは酸、不純物の作用等々が原因となるもの、包装材、潤滑剤などの日常的化学製品、発泡体、エラスチックゴム引き布等のフェノール系及び芳香族アミン系酸化防止剤、安定剤によるもの、車の排気、石油、ガス燃焼加熱器からでる窒素酸化物等により蛍光増白した白布の蛍光の消失等が考えられている。

Shirley研究所の繊維黄変調査に係る黄変事例94件についてその原因別分類したのが表1である。この表からわかるように黄変事故件数全体の85%がフェノール系酸化防止剤、窒素酸化物に関係しており、蛍光染料に係わるもの7%、繊維高分子そのものの変色によるもの3%であり、フェノール黄変によるものが大半を占めている。

表1 黄変事例 1989~1985

原因	件数
プラスチック包装材	21
エラスチック材料	14
繊維助剤	10
接着剤	9
フォームパッド材	6
カーペットバックキング	4
他の発生源のフェノール	13
蛍光染料	6
光 / 熱	3
金属不純物	3
食物汚れ	2
計	94

フェノール類の一例として、図1に示す2,6-di-tert-butylphenolを挙げている。この研究所で

はクロマトグラフィはもちろん、紫外/可視分光光度計、赤外分光光度計、測色計を用いてフェノール系によるものか否かをテストしている。表2に試験方法を示した。

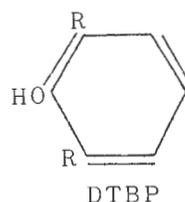


図1 DTBPの構造
2,6-di-tert-butylphenol

表2 スクリーニングテスト

1. 自然光による肉眼観察
2. 紫外光による肉眼観察
3. 万能指示薬によるpHチェック
4. 酸及びアンモニアガスに対する感受性
5. ザルツマン試薬によるNO₂検査
6. 有機溶剤に対する溶解性
7. 光暴露の影響

フェノール黄変であれば、通常は繊維表面に不均一に発生し、黄色のpHは6以上で濃度を増大し、pH5以下では消失する。また、光暴露で濃度は減じるし、NO₂に曝された形跡が見られるのが一般的である。

フェノール系酸化防止剤は、加工工程で使用される潤滑油剤や助剤にも添加されているし、マシン油、女子社員の化粧品にも含まれているようである。

大気汚染物としてNOxは黄変において重要な作用をしていると言われている。NOxは燃焼過程の生成物であるので常に大気中に存在し、暖房中において発生することが多く、冬と春先に多く発生する。NOxと蛍光増白剤との相互作用で発生することも多い。

油汚染も見逃せない。炭化水素油は、経時変化によって黄色くなることが知られているが、この欠点をなくするために油中に酸化防止剤を入れてある。酸化防止剤は空気酸化によって引き起こされる黄変をかなり減らすことができるが、NOxとの作用による黄変の危険性がある。特にポリエチレンの酸化防止剤を取り扱っている分野で多く見られる。油の有無は溶剤による抽出と赤外分光分析によって検出できる。

包装材料のダンボールに接触している衣料品にしばしば見られる。酸化防止剤として使用されているBHT（ブチルヒドロキシトルエン）とNOxとの反応によるものである。BHTは少し揮発性があり、ポリエチレンから近くの織物に移染する。弾性ゴムも使用されている酸化防止剤とNOxにより黄変の原因となる。

時としてパステル調の衣料品にも発生する。ライトブルーの衣料の縫目の近くに緑色のしみが発生したり、ピンクの糸の変色によるものである。

以上のような要因による黄変について、次のような試験を提案している。各試験により原因を判定するものである。表3に試験項目、結果、判定を示してある。

表3 予 備 試 験

試 験	結 果	判 定
ザルツマン試薬による試験	(i) 赤紫色 (ii) 無色透明の溶液	NOx有 NOx無
黄色のしみをアンモニア蒸気に曝露する	(i) 黄色が濃くなる (ii) 変わらない	BHTタイプ BHTタイプではない (スチルベンキノンを除く)
黄色のしみを酢酸蒸気に曝露する	(i) 黄色が消える (ii) 変わらない	BHTタイプ BHTタイプではない
正常部分をクロロホルムで抽出し濃塩酸を1滴加える	(i) 変わらない (ii) 黄色	蛍光増白剤ではないと考える 蛍光増白剤の可能性あり

参考文献

- 1) Textile Progress, Vol.15, P.1～6 (1987-4),
2) Textile Progress, Vol.15, P.40～47 (1987-4).
[製品科学チーム 上川二三雄]

お知らせ

「メカトロニクス技術者研修」募集案内

- 1 研修期間：平成2年9月4日～11月8日（20日間延べ76時間）
（原則として週2回、18時00分～21時00分まで）
- 2 研修内容：メカトロニクス機構技術（位置ざめ・空気圧・サーボ機構など）、インターフェイス技術、シーケンサ・マイコン制御技術など。
- 3 募集人員：18名
- 4 応募資格：メカトロニクスについて初心者で企業より派遣された人を優先します。
- 5 応募期間：平成2年8月1日～20日まで

詳細は工業技術センター機械電子部エレクトロニクスチーム（古田）までお問合せ下さい。

ソフトドリンクの水の品質について

—C0004A Food Process (Bromley) 58 [12] 39—40('89)—

アイルランドの Cork にあるペプシコーラの製造工場は多数のソフトドリンク濃縮液を製造している。水は製品の命であり、最近までこの工場は水酸化カルシウム、硫酸鉄および次亜塩素酸ナトリウムを添加し、砂と活性炭素でろ過するという従来の方法により、水を処理していた。この方法はランニングコストが非常に高い。ソフトドリンクに使用する水に関して、アルカリ度が高いと味が悪くなり、濁りは製品の透明性を悪くする。また細菌について厳しい規格がある。その他に硫酸塩、塩素、硝酸塩の不純物の含量を一定の範囲内にする必要がある。ペプシコーラは新しい精製技術を取り入れた水の処理装置を備えた。これは、Elga システムといい、生水のタンクにまず次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えて消毒する。そしてアルカリ度が 50ppm 以上の場合のみ石灰と硫酸鉄を加える。この不必要に処理添加物を加えないとい

うことによってコストの節約となり、硫酸鉄を加えないということによって処理水の鉄含量を最少にする。この処理水をろ過し、コロイド状物質、微粒子状物質、不溶性の鉄と凝集フロックを除去する。その後蒸気殺菌の活性炭素のろ過機を通し、残余の塩素と異味異臭を呈する微量物質を除去する。最後に紫外線殺菌機とろ過機を通す。この処理水はペプシコーラに使用され、さらに脱イオン機を通したものは 7-up に使用される。このように Elga システムはメンテナンスの中断はほとんどなく、ランニングコストが低く、高品質の水が得られる。

日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」24 [2] (1990.5) より転載

—許可第検—0216号—

(生物工学チーム)

〈文献抄録〉

- ☆ 高分子加工技術の潮流 その理論と実際
第 5 回国際高分子加工学会レポート レオロジー、構造形成、ブレンド・アロイ、液晶ポリマー J 89091101

金井俊孝 (出光石油化学 樹脂研) : G951A
プラスチックスエージ 35 [8] 163—166
('89)

レオロジー分野では、16 件の発表があり、ポリマデザインや成形加工性を評価する粘弾性挙動に関するものが多い。構造形成については、13 件の発表で、紡糸、超延伸、圧延等多岐にわたった。ブレンド・アロイでは 34 件の発表で、共重合体を用いた相溶化・均一分散化に関するものが 12 件となった。液晶ポリマでは 10 件の発表があった。

- ☆ プラスチック成形加工 J 89091108

松岡信一 (東大 工) : G076A 塑性と加工
30 [341] 857—863 ('89)

1988 年に国内外で研究報告されたプラスチック成形加工を溶融成形 (シミュレーション、射出・

流動特性)、固相成形と構造・物性 (圧延・ロール延伸・固体押し出し、超延伸・超配向、延伸と構造、成形品の構造、固体表面)、複合材料の項目に分け、その研究すう勢を展望した。

- ☆ 高分子加工技術の潮流 その理論と実際
第 5 回国際高分子加工学会レポート ブロー成形、繊維・フィルム成形 J 89091120

金井俊孝 (出光石油化学 樹脂研) : G951A
プラスチックスエージ 35 [8] 154—162
('89)

ブロー成形では 8 件の発表で、ブロー成形過程の解析技術に関するものが 6 件であった。パリソン形状の予測解析、ブロー全般の解析、高機能ブロー成形機の紹介等である。繊維・フィルムの発表は 14 件であった。溶融防系の定常解析の研究紹介、粘弾性モデルによるドローレゾナンス解析、撚動法を用いた外乱による糸径変動等である。

- ☆ 樹脂部品への光輝処理技術の現状と将来

J 89091131

江波戸邦夫、木内保（日野自動車工業）：

F387A 自動車技術 43〔6〕106—111('89)

光輝処理技術の現状技術として湿式めっき、乾式めっき、ホットスタンプ、転写成形、塗装、溶射、FMPシートについて概説した。さらに、光輝処理部品の使用状況と今後の技術動向について。

☆ 歯科における高分子の利用 J89091168

谷嘉明（京大 医用高分子研セ）：F391A

高分子加工 38〔6〕262—268（'89）

高分子歯科材料の種類と用途を表示し、その中の主な用途について最近の材料の動向を述べた。ポリメチルメタクリレートを中心とする義歯用材料（歯床用材料・人工歯）、多官能性メタクリレートを中心とする歯冠用レジン、種々のコンポジットレジンによる成形修復材及び多種の高分子材料による接着材、う食子防材料、印象材などについて、使用の現状や開発動向などを述べた。

☆ 熱硬化性樹脂の研究開発動向 J89091170

福田明德（大阪市工研）：F106A 科学と工業 63〔7〕264—270（'89）

標記の研究開発動向を工業統計資料、各種研究発表、ケミカル・アブストラクト等の内容から概観した。研究に最も注力されている樹脂はエポキシ樹脂であり、フェノール樹脂とポリイミドがこれに次ぐ。これらはいずれもエンジニアリングプラスチックとして構造材料、電気・電子材料等、高性能が要求される分野で使用されている。各樹脂の共通した研究項目の主なものは強靱性化、低吸水性化、耐熱・難燃性化、寸法安定度であった。工業材料の高性能化がさらに求められているので、今後は、初乗効果を狙った、各種樹脂の組み合わせ等が積極的に進められている。研究対象となっているエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミドにつき特記。

☆ 新しい光・電子機能性高分子 J89091172

宮田清蔵（東京農工大 工）：F011A 電気学会雑誌 109〔5〕363—366（'89）

電気を通すプラスチック、音をだす高分子およびレーザの波長変換をする高分子について述べた。最近の高分子は従来の絶縁性を利用したpassive材料から、電気で働くactive材料へとその機能の高度化が図られつつあり、特にオプトエレクトロニクス時代を迎えて高度な機能材料として大いに期待されている。

☆ バイオプラスチック 開発の現状と課題

J89091188

土肥義治（東京工大 資源化研）：Y873A

コンバーテック 17〔6〕16—19（'89）

微生物を合成し、微生物が分解するポリエステルの開発の現状、微生物による発酵合成、応用、今後の課題などを解説。原核細菌に与える炭素源組成による各種の共重合ポリエステルの生合成、化学薬品による抽出、バイオポリエステルの特性、微生物による分解、医療・農業・光学・電子材料などへの応用、今後の研究開発の動向について説明。

☆ 高透明性フッ素樹脂 J89091198

中村秀（旭硝子 研）：F168A 高分子 38〔5〕364（'89）

筆者らは、従来知られているふっ素樹脂とは重合反応、ポリマ構造、特性などが全く異なる非晶質の高透明性ふっ素樹脂“サイトップ”の開発に成功。光学的、電氣的、化学的、熱的及び機械的特性及び成形加工性についてその特徴を既知の樹脂と比較して示し、用途について記述。

☆ 廃プラスチックの処理と資源化 J89101088

プラスチック処理促進協：F500A ポリマーダイジェスト 41〔8〕39—54（'89）

都市ごみ中で増加をつづける廃プラスチックについて、その処理ないし資源化の現状をレビューし、廃プラスチックの減容化技術、再生利用、熱分解技術等を紹介。本報では、プラスチックの排出状況として、量及び種類、処理処分状況や各自治体における再生利用例について述べる。

日本科学技術情報センター発行「科学技術文献速報 化学・化学工業編(国内編) Vol.63 No. 9

～10より転載 一許可第検—0216号—

〔製品開発デザインチーム〕

平成2年8月6日印刷

平成2年8月10日発行

技術情報 第170号

編集・発行 和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60 TEL(0734)77-1271

FAX(0734)77-2880

印刷所 株式会社 イワハシ・システム