

# フェノールノボラックの流れ性

## Flow Property of Phenol Novolac

横山 亮 次\*  
Ryoji Yokoyama

### 内 容 梗 概

フェノール樹脂成型材料は一般に圧縮成型法で成型されるが、その際加熱加圧下で迅速に流動して金型を満たすことが必要条件の第一とされ、この性質は使用するノボラックの特性に支配されるにもかかわらず、ノボラックの流れを組成からみた研究は少ない。

本報告は平行板可塑性計を用いてノボラックの流れ性を検討し、ノボラックが単純流動を示し、温度湿度に影響を受け、また流れの特性が組成と関係あることを見いだして、流れの因子を明かにし、成型材料の流れ性に対して一考察を与えたものである。

### [I] 緒 言

工業的に知られているノボラックは80~100°Cの軟化点を有し、加熱により軟化溶解する傾向にあるため、高温で加熱すれば適当の流動性がえられる。

Dienes 氏<sup>(1)</sup>は単純流動を示す物質の粘度測定に平行板可塑性計の使用できることを明かにしたのち、ノボラックの流れ性を取扱っているが<sup>(2)</sup>、これを組成と関係づけた報告は少いようである。

ノボラックは可溶可融性の石炭酸樹脂で Bender 氏<sup>(3)</sup>によれば2~6量体で構成されているといわれ、S. R. Finn, J. W. G. Musty 氏<sup>(4)(5)</sup>らによれば2量体は混溶によつて著しく低融点を示すといわれている。

筆者はこの点に着目して平行板可塑性計を用い、ノボラックの流れ性を検討するとともに流れの因子を明かにしようとした。

### [II] 高分子物質の粘弾性

一般に高分子物質はストレスの作用によつて、複雑な挙動をすることが知られ、たとえば一定荷重のもとにおける変形量と時間との関係については種々の研究が行われている<sup>(6)(7)(8)</sup>。その結果いわゆるクリープ特性は高分子物質の粘弾性的性質に基いていることが明らかとなった。

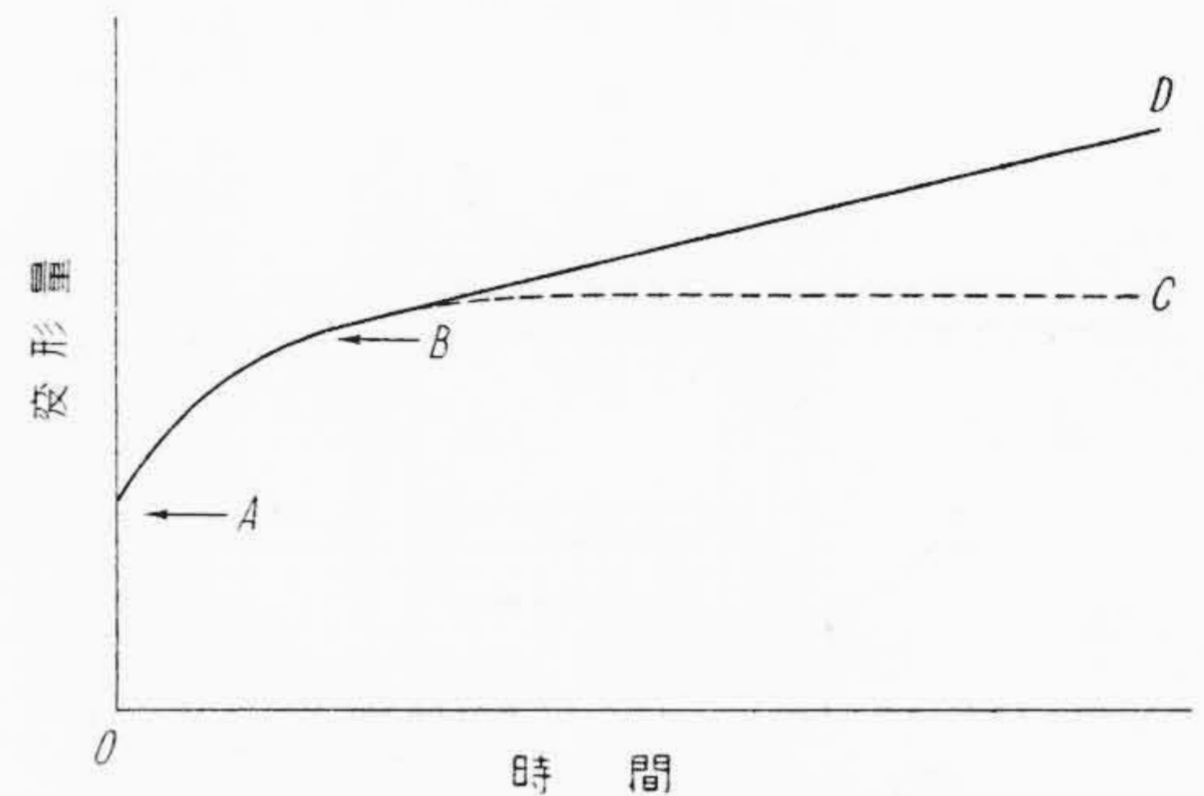
第1図は、代表的な変形量~時間曲線<sup>(1)</sup>で、これを定性的に分類すれば OA, AB, BD の3区分に分けることができる。

OA はいわゆる弾性変形で荷重の除去にともなつてもとの状態に回復する。

AB は“Delayed elastic”とよばれ、この部分はたえず勾配が時間とともに変化し、ついには破線で示されている BC 部に近づく性質を有している。BC 部は非粘性物質のときにのみ表われる。

BD はいわゆる粘性変形で荷重を除去しても、もとに

\* 日立製作所多賀工場



第1図 変形量~時間曲線

もどらない性質を有し、荷重を取り除くか、試験片が破壊するか、試験条件を変えない限り勾配は一定で変形量は時間に比例している。

平行板可塑性計は BD 部の性質を追跡するに適した粘度計で  $10^4 \sim 10^9$  ポイズの絶対粘度を示す物質の粘度測定に好適とされている。

### [III] 粘 度 式

平行板可塑性計の2枚の平行板間に粘性媒体をはさみ、これに荷重をかければ平行板間隔がせばめられる方向に運動を生ずる。

Stefan 氏<sup>(1)</sup>はいわゆる単純流動を示す媒体を用いたとき第2図に示す平行板の運動から(1)式を誘導している。

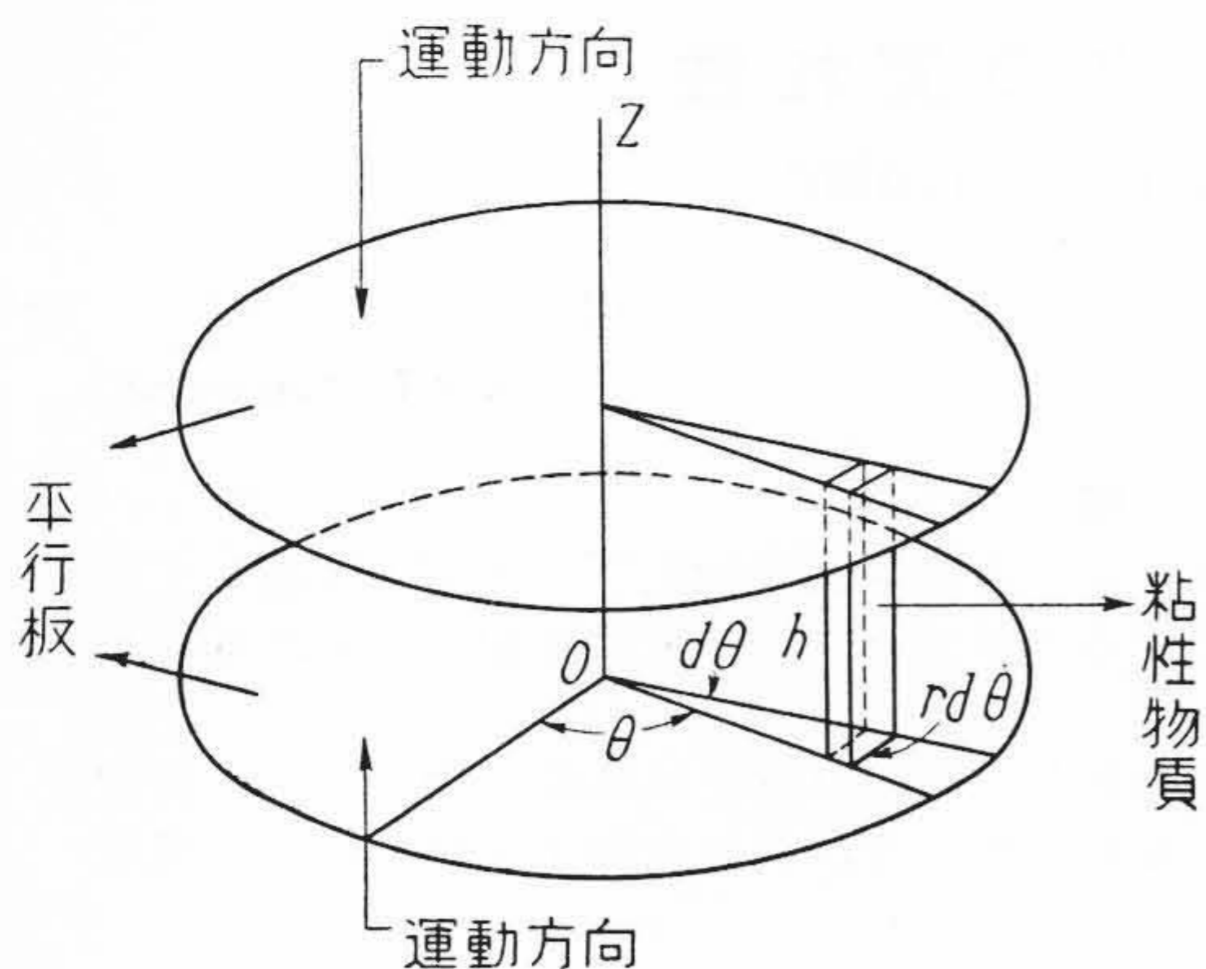
$$F = -\frac{3\eta V^2}{2h^5\pi} \cdot \frac{dh}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

この(1)式を時間  $t$  について積分して得られる(2)式は

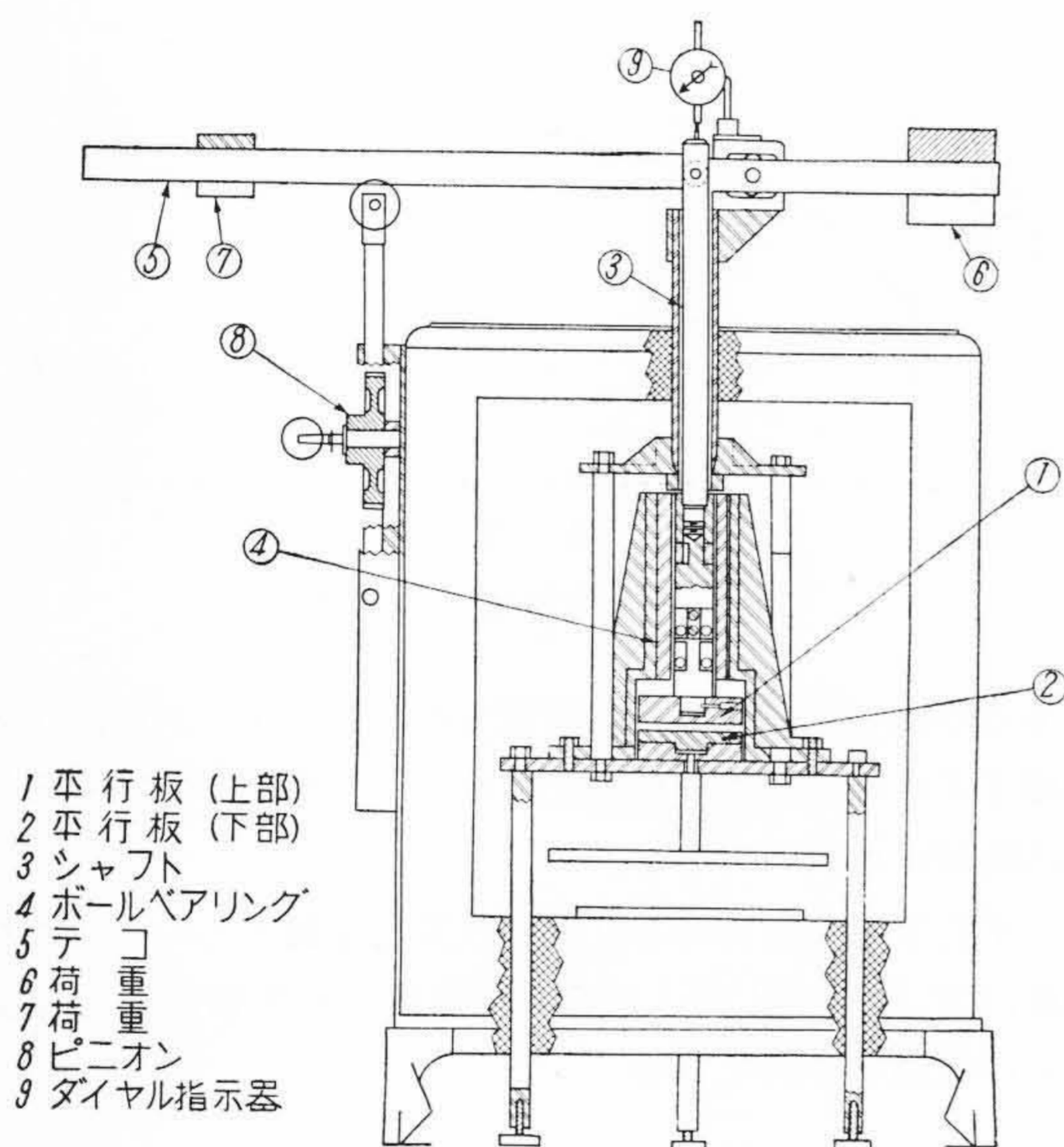
$$\frac{1}{h^4} = \frac{8\pi F}{3\eta \cdot V^2} t + C \dots\dots\dots (2)$$

平行板の径が粘性媒体に比べてかなり大きいときの粘度を求める式として使用される。

いま  $m$  を  $1/h^4 \sim t$  曲線の勾配、 $W$  を荷重 (kg)、 $V$  を試験片容積 (cc) として(2)式を粘度  $\eta$  について



第 2 図 平 行 板



第 3 図 平 行 板 可 塑 度 計

書きあらためると (3) 式がえられ,  $1/h^4 \sim t$  曲線の勾配  $m$  を求めることによつて  $\eta$  は容易に求められる。

$$\eta = 8.21 \times 10^6 \times \frac{W}{m V^2} \dots \dots \dots (3)$$

〔IV〕 平行板可塑度計とその操作法

実験に使用した平行板可塑度計は第 3 図に示すもので試験にさきだつて装置内を加熱し、内部の温度が所望の試験温度に到達したのち少くとも 30 分位その温度に保持する。その後所望の試験荷重になるよう ⑥ または ⑦ のおもりを所定の位置におき、⑧ をさげ平行板 ① と ② を密着させる。このとき試験による平行板のよごれを防ぐためにセロファンを用いることがある。

セロファンを用いたときは平行板を密着させたときのダイヤルゲージ ⑨ の目盛りがセロファン 2 枚の厚みだけ負側にあるように調節する。

第 1 表 ノボラック

No.	P/F	精製の有無	軟化点 (°C)	平均分子量
1	1/0.8	なし	83	260
2	1/0.8	水蒸気蒸溜	83(80)	342
3	1/0.9	"	85	469
4	1/1.0	"	83	500
5	1/1.1	"	85	550
6	1/0.8	水蒸気蒸溜後 熱湯洗処理	83	460
7	1/0.8	水蒸気蒸溜	96	—

注: Pはフェノール, Fはホルムアルデヒドの略称で P/F はそのモル比をあらわす

試験片を平行板間に挿入後ダイヤルゲージの目盛りを零点にあわせ、⑧をさげて平行板に所定の荷重をかけ、平行板間隔  $h$  の変化を時間の函数として読みとる。

〔V〕 試 験 片

実験に使用したノボラックはフェノール 1 モル, ホルムアルデヒド 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 モルの割合で塩酸を触媒として初期縮合物をつくり、これをそのまま濃縮したもの、水蒸気蒸溜<sup>(9)</sup>して未反応フェノールを取り除いたもの、さらに熱湯洗して diphenol 類 (二核体類) をできるだけ取り除いたのち、それぞれ濃縮してえられるノボラックで第 1 表に精製の有無、軟化点、分子量などを示した。

また結晶性化合物として安息香酸,  $\beta$ -ナフチルアミン,  $m$ -フェニレンジアミンを用い、ついで  $o-p'$ ,  $p-p'$ ,  $o-o'$  diphenol 共存系 ( $p-p'$  60%,  $o-p'$  33%,  $o-o'$  7%) およびこれに 1, 3% フェノール添加したものをを用いた。

各種ノボラックについてはこれを 80~100メッシュ/時に粉碎したのち、その約 3g を精秤し、そのまま、または温度 7~10°C, 相対湿度 90% で吸湿させたのち 15mm $\phi$ ×10mmH のタブレット状に成型する。

結晶性化合物および diphenol 共存系についても 3g を精秤し、同様にタブレットとしてそれぞれ流れ性試験の測定用とした。

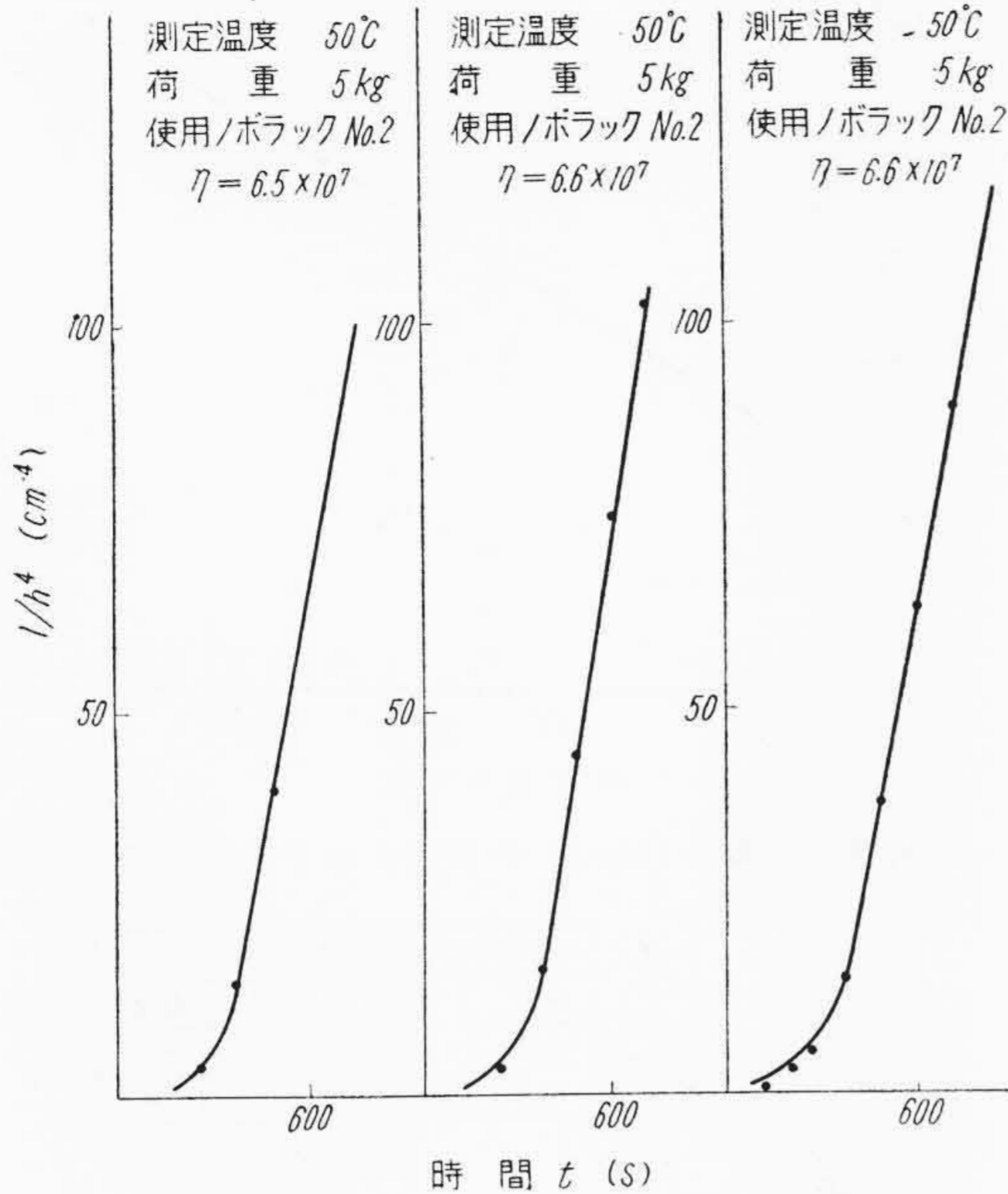
〔VI〕 ノボラックの流動粘度

第 4 図は荷重を 5 kg として 50°C で求めた変形量~時間曲線で荷重の初期をのぞいて大体において直線関係があり、この部分は第 1 図の BD 部いわゆる粘性変形に相当している。

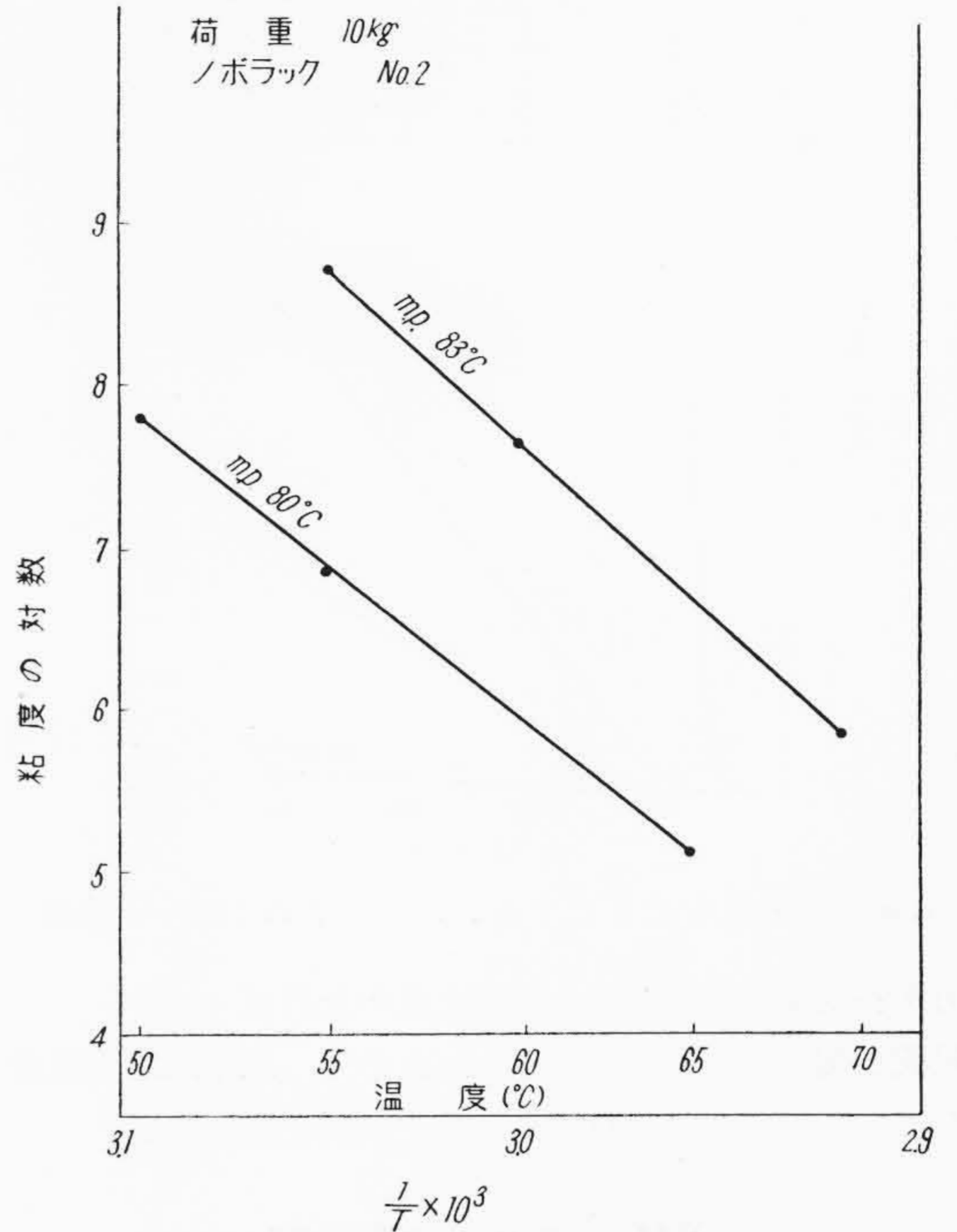
(荷重初期の否直線部分は試験片がまだ測定温度に到達しないため、この部分の考察はすすめない)。

この直線の傾斜  $m$  を求めれば (3) 式より高温におけるノボラックの流動粘度を求めることができ、図に示すようにこの粘度は再現性のあることがわかる。

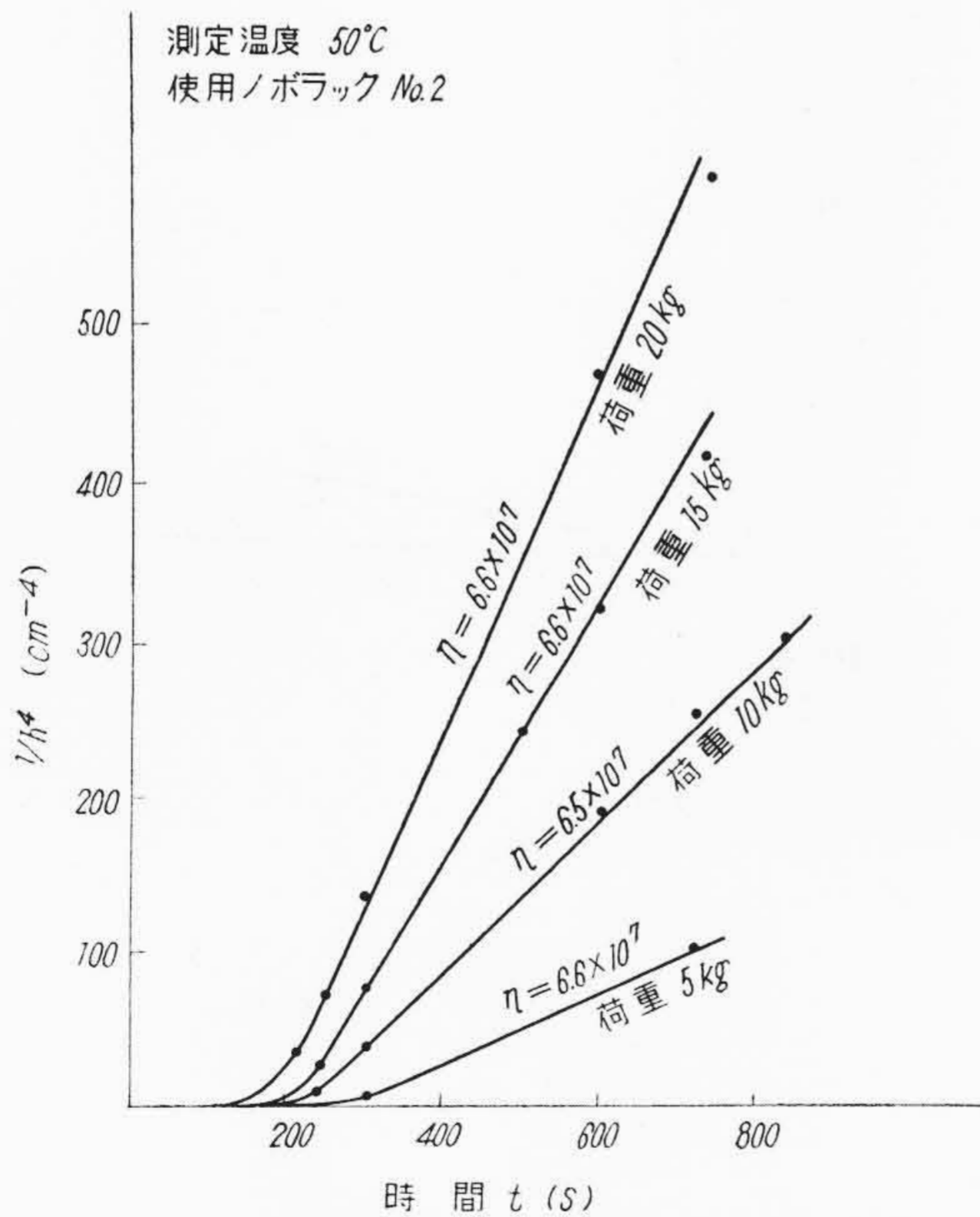
したがつて、ノボラックは Dienes 氏<sup>(2)</sup>の求めた結果と同じく単純流動を示す性質を有している。単純流動を



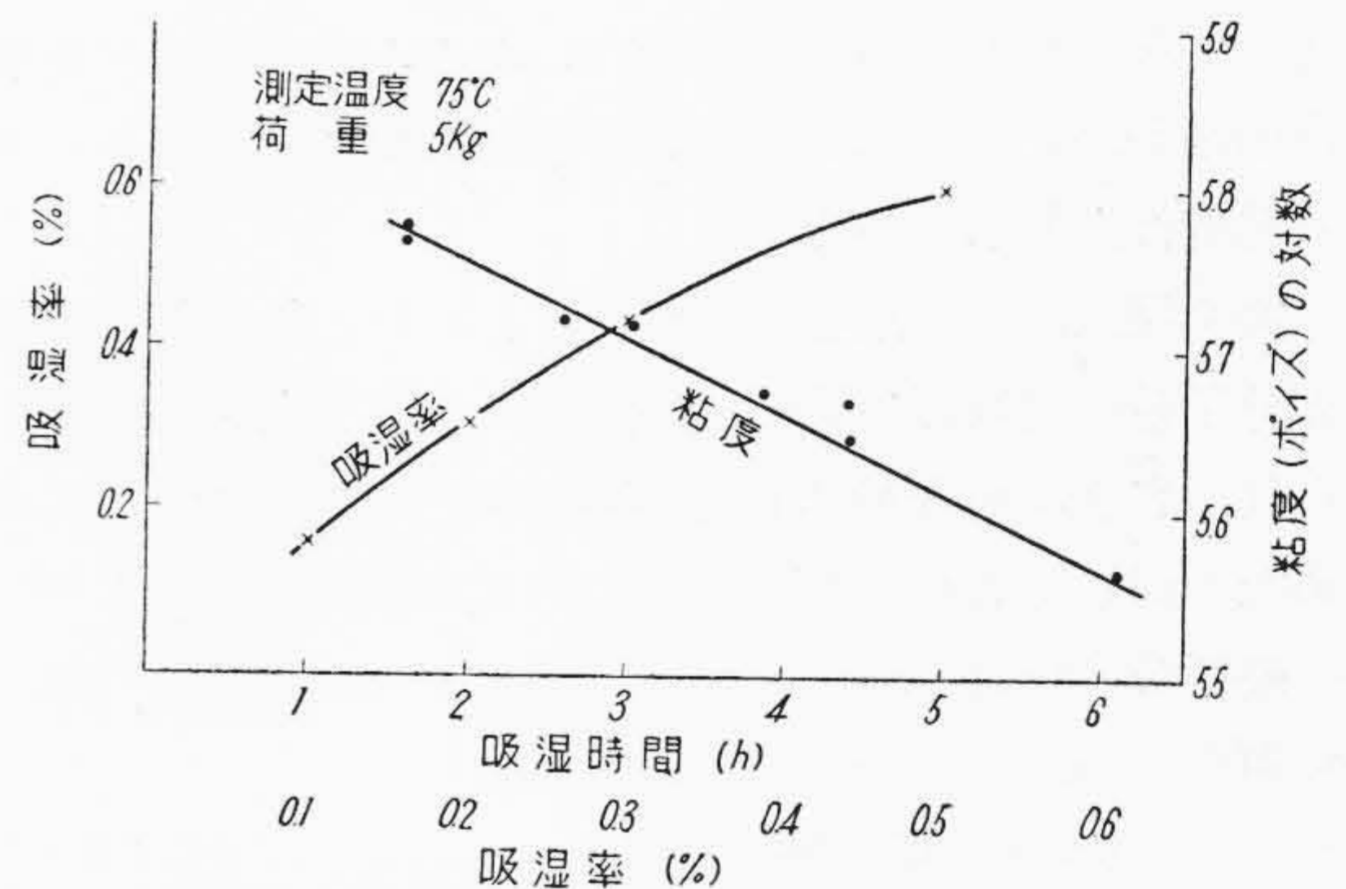
第4図 ノボラックの  $1/h^4 \sim t$  曲線



第6図 ノボラックの粘度と測定温度



第5図 荷重をかえて求めた  $1/h^4 \sim t$  曲線



第7図 吸湿率と吸湿時間および吸湿したノボラックの粘度と吸湿率との関係

示す流体は荷重および試験片容積がことなつても一定の粘度値を示すことが知られ<sup>(2)</sup>、荷重を変えて求めた第5図からノボラックについても同様の性質を有していることが明かである。

ノボラックの粘度は第6図に示すように、温度の上昇にとともに低下し、その対数は加熱温度とほぼ直線関係にあるから、一般に単純流動を示すものについて求め

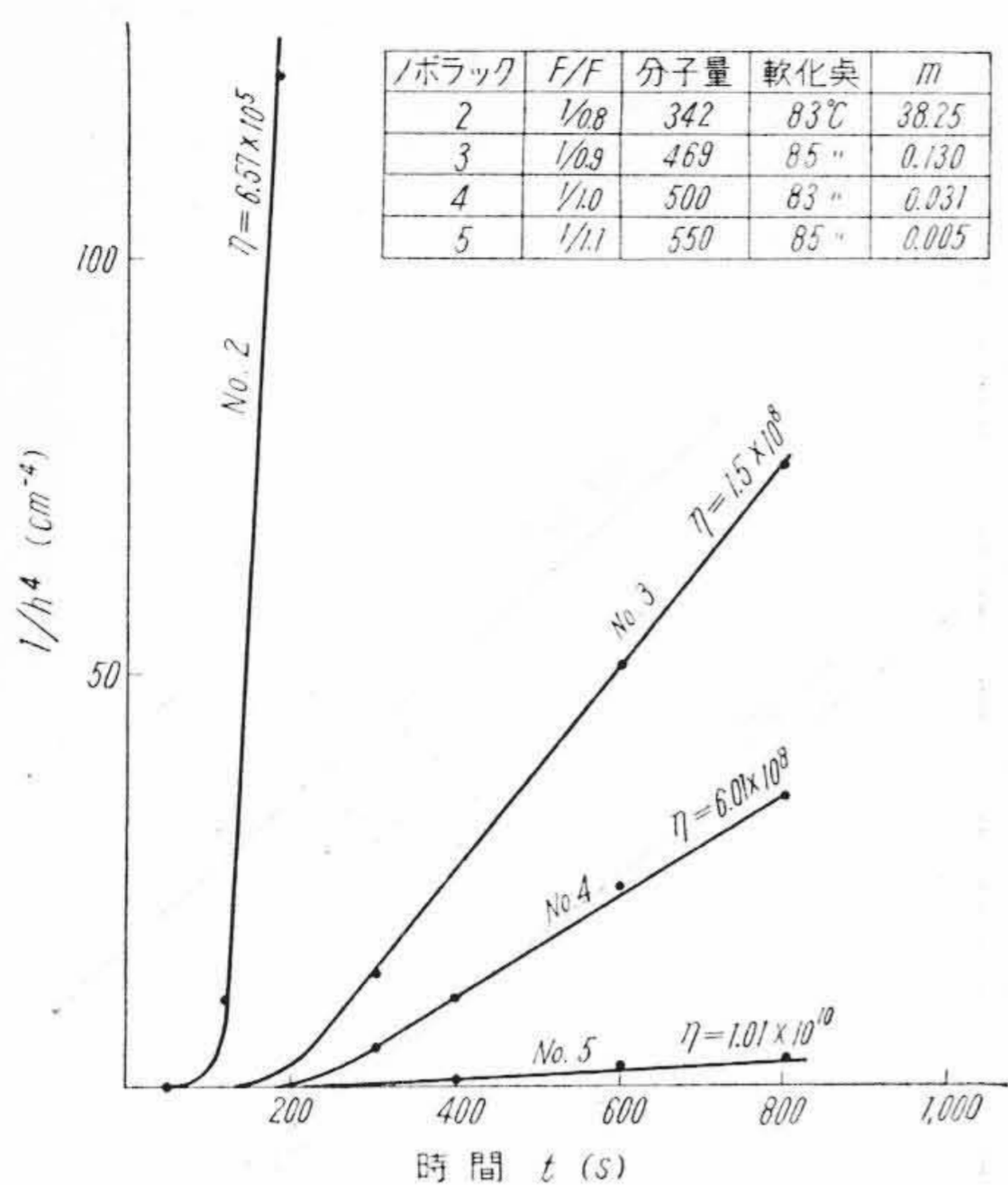
られている Andrade の関係 (4) 式<sup>(10)(11)</sup> が成立し、これより流動の活性化熱  $Q_\eta = 87.7 \text{ kcal}$  がえられ、さきに Dienes 氏が求めた値とほぼ同様かなり高い値を示している (軟化点  $80^\circ\text{C}$  のノボラックについて求めた)。

$$\eta = a \cdot e^{Q_\eta/RT} \dots\dots\dots (4)$$

ノボラックは第7図に示すように吸湿しやすく、吸湿したノボラックを用いて求めた  $75^\circ\text{C}$  における粘度の対数は吸湿量の増加につれて、ほぼ直線的に低減し (5) 式の関係がえられる。

$$\log \eta = -aW + c \dots\dots\dots (5)$$

なお第6図には、軟化点をこととするノボラックの粘度変化も併記してあるが、図に示すように軟化点の高い



第8図 組成をことにするノボラックの1/h<sup>4</sup>~t曲線

方が粘度も上昇している。軟化点の上昇はノボラックの組成と関係あるものと考えられたので、以下二、三組成をことにするノボラックについて検討を進める。

[VII] 組成と流動粘度

第8図は、フェノールとホルムアルデヒドのモル比を変えてえられた1/h<sup>4</sup>~t曲線で、ホルムアルデヒド使用量の増加、換言すれば分子量の増加につれてノボラックの粘度は上昇している。

第9図は、この粘度の対数をKとしたときのKの対数と分子量の対数との関係で、大体において直線関係がえられ、さきに河合が分子量300~600のものについて求めたと同じくこれらの間には(6)式の関係が成立し<sup>(12)</sup>、一般低分子物質について求められているη/M=一定、η/M<sup>2</sup>=一定という関係は成立しない。

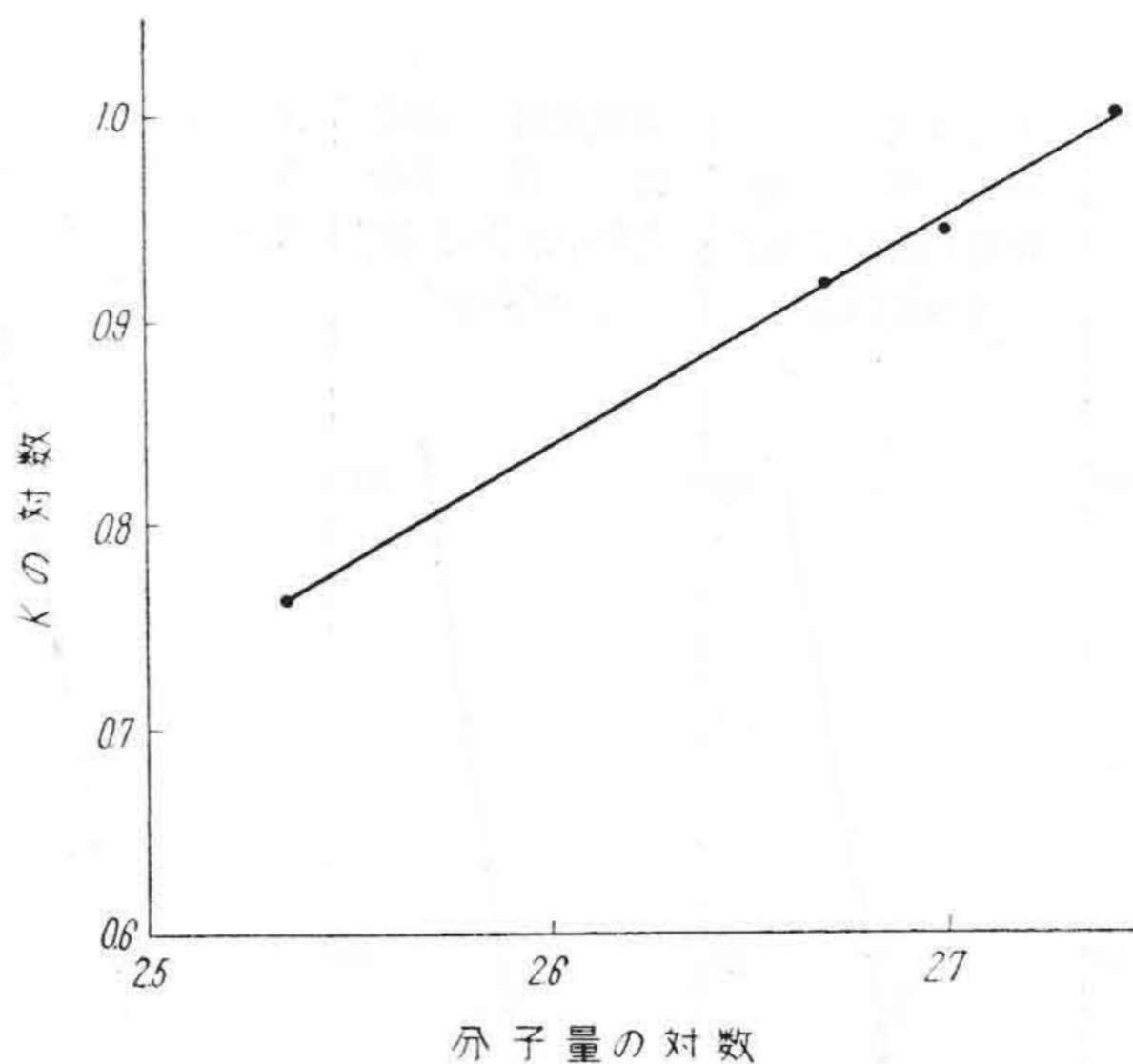
$$\log \eta = C \times M^a \dots \dots \dots (6)$$

(第9図より求めたaは1.23である。)

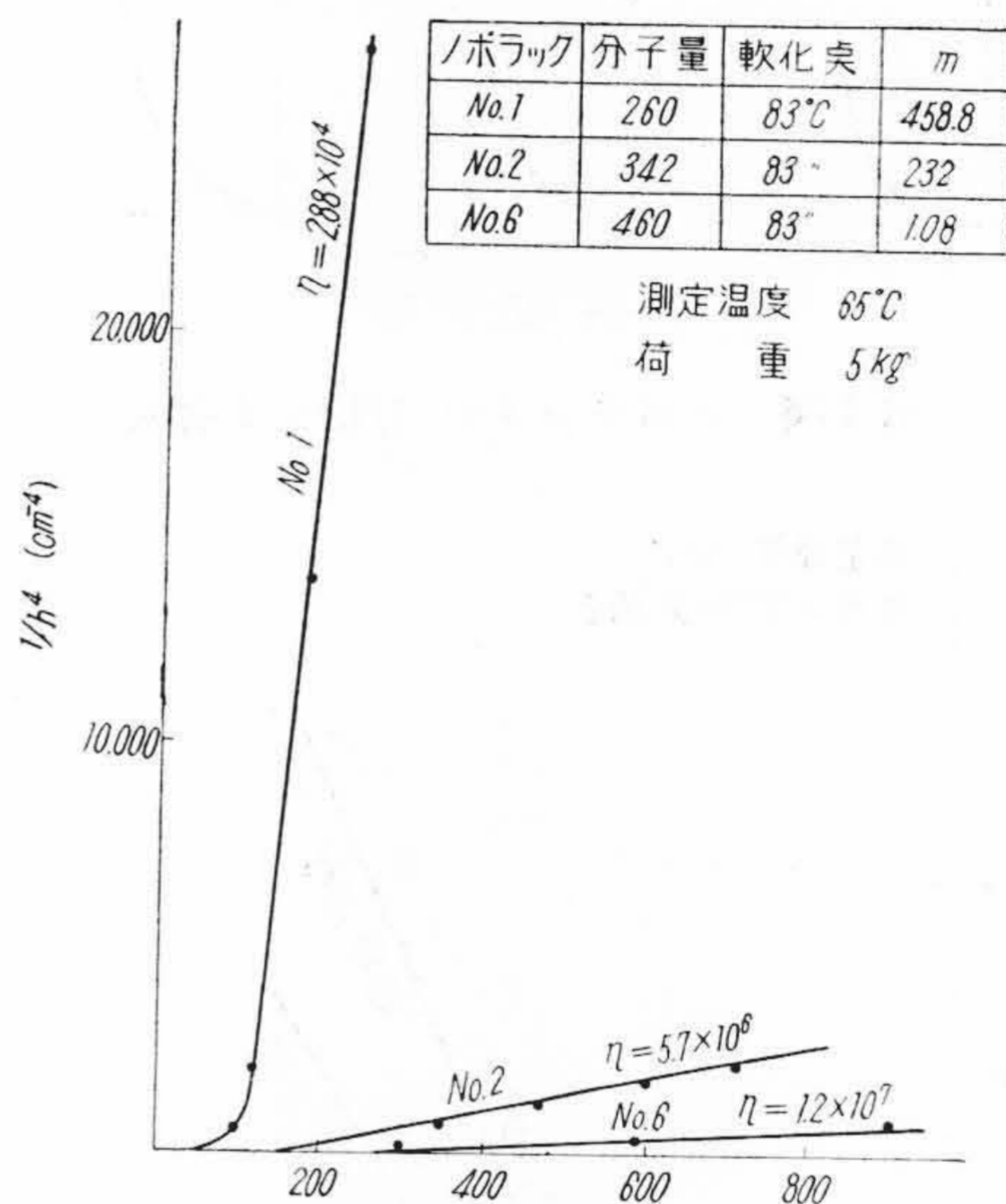
第10図は、フェノール1モル、ホルムアルデヒド0.8モルの割合でつくったノボラックについて、精製の方式をことにしたときの1/h<sup>4</sup>~t曲線で、水蒸気蒸留法にもとづいてノボラック中に含まれる未反応フェノールを取り除くだけで粘度は上昇し、これを熱湯洗して、さらにdiphenol類(diphenol類は熱湯中に溶出する)の除去をはかれば粘度はさらに上昇の傾向を示し、いわゆる軟化点以下では単純流動を示しにくくなる。これらの現象よりノボラックの流れについて考察を進める。

[VIII] Diphenol類の融点からみたノボラックの流れに対する考察

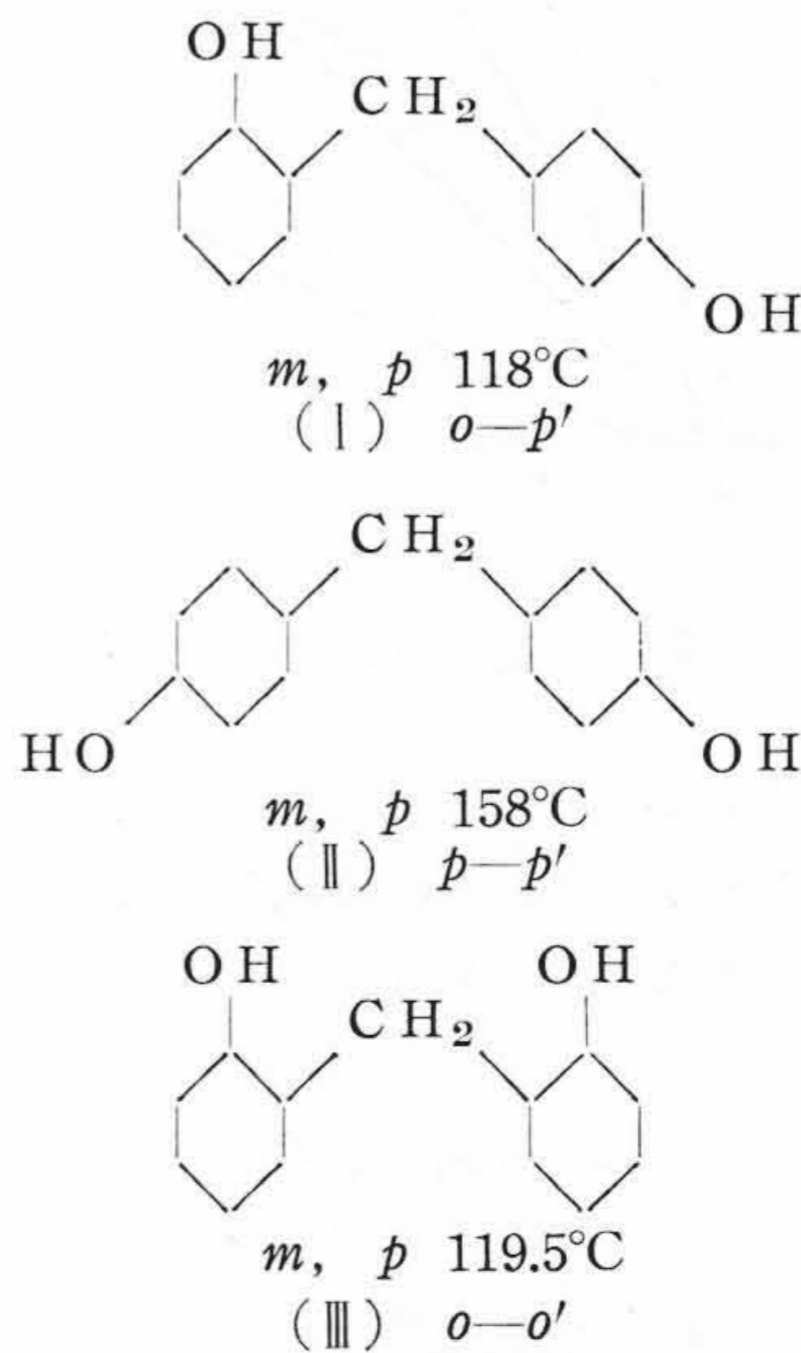
一般にノボラック中間体のdiphenol類には次に示すように

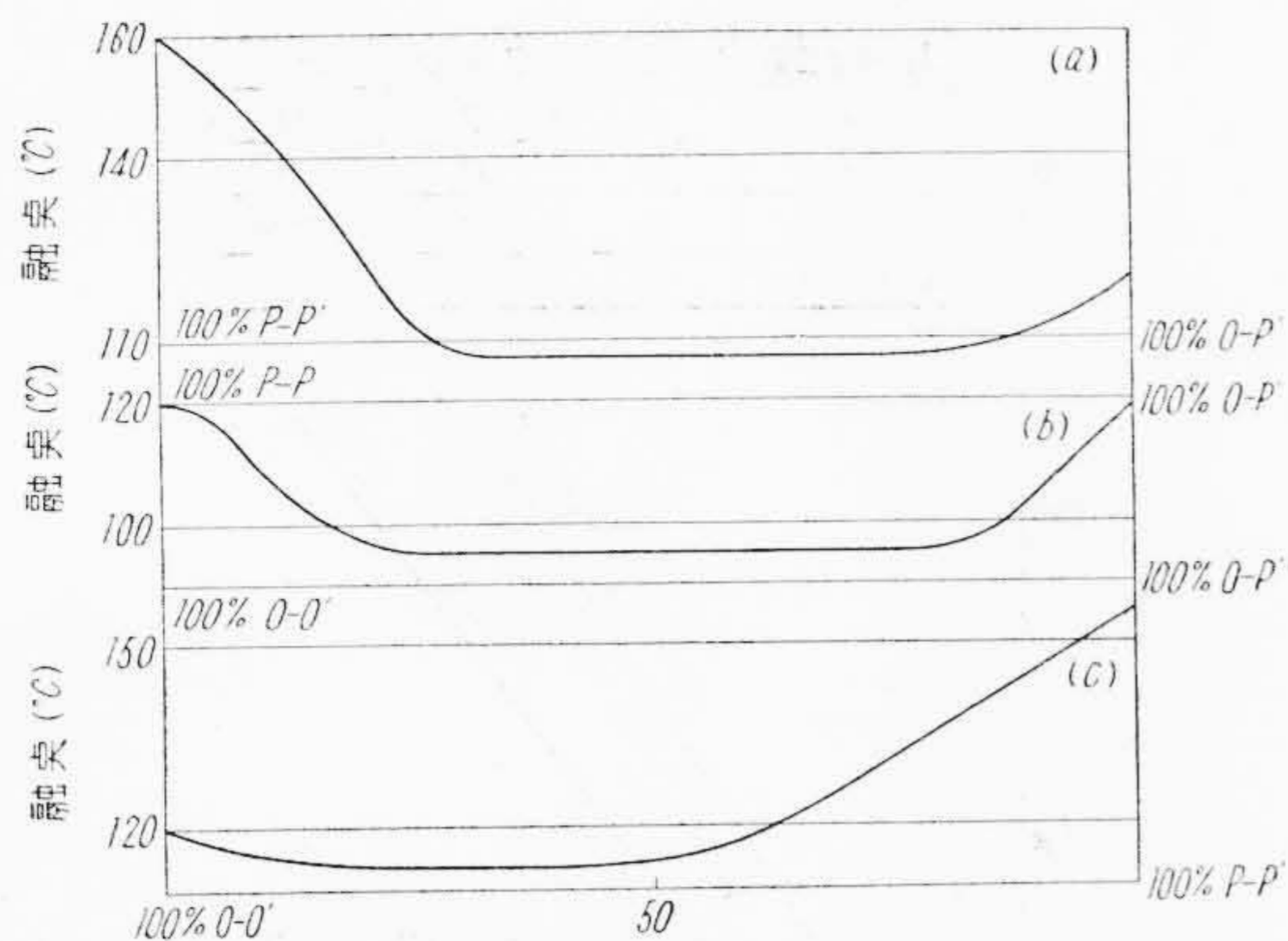


第9図 K = (log η) の対数と分子量の対数

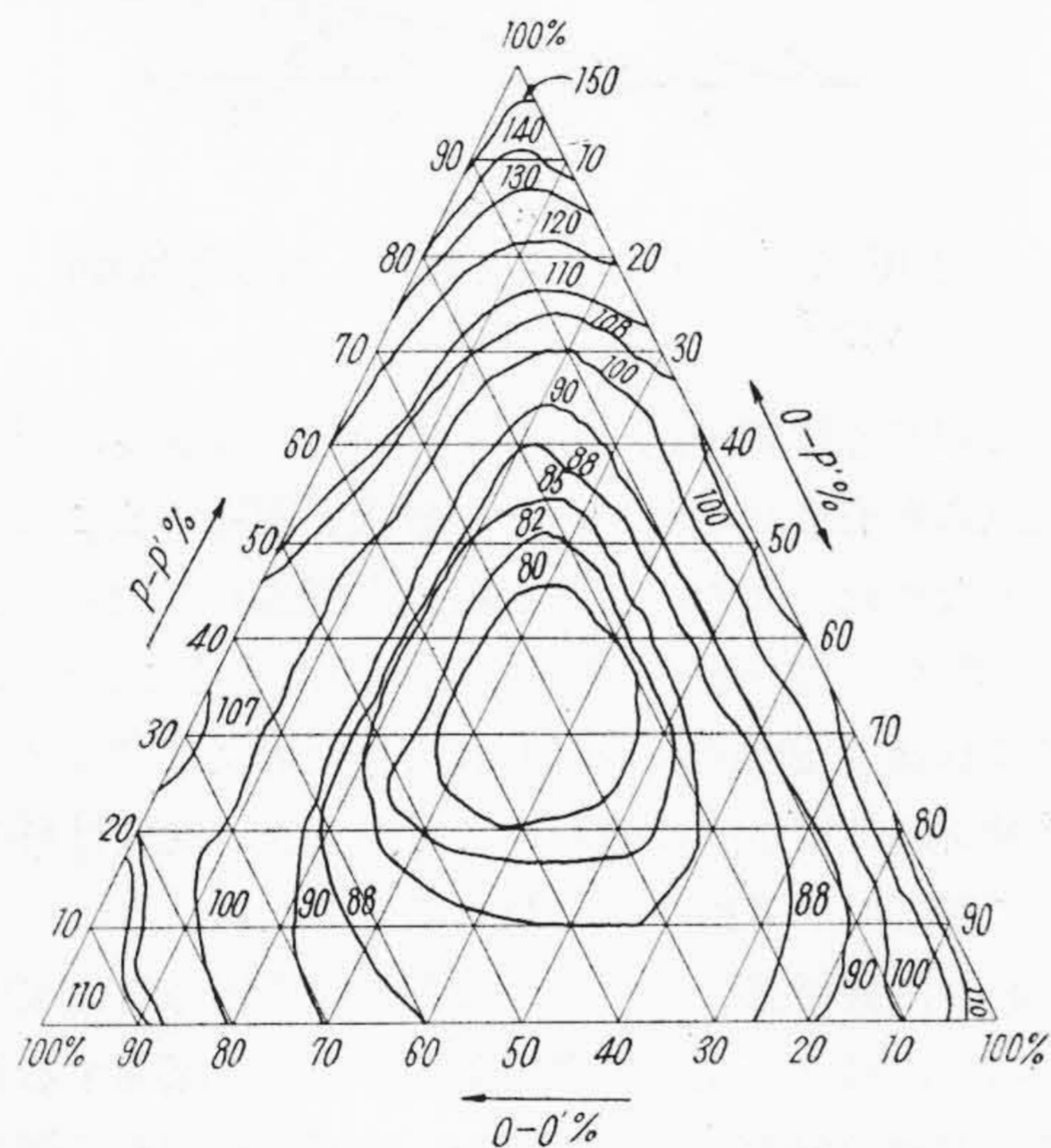


第10図 精製方式をことにするノボラックの1/h<sup>4</sup>~t曲線





第11図 diphenol 共存系(2種類)の融点



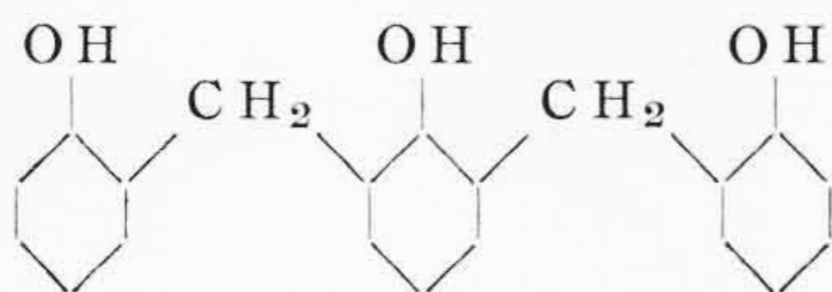
第12図 diphenol 共存系(3種類)の融点

o-p', p-p', o-o' の3種類があり、これが共存するときは第11, 12図に示す融点低下の現象が知られている<sup>(5)</sup>。

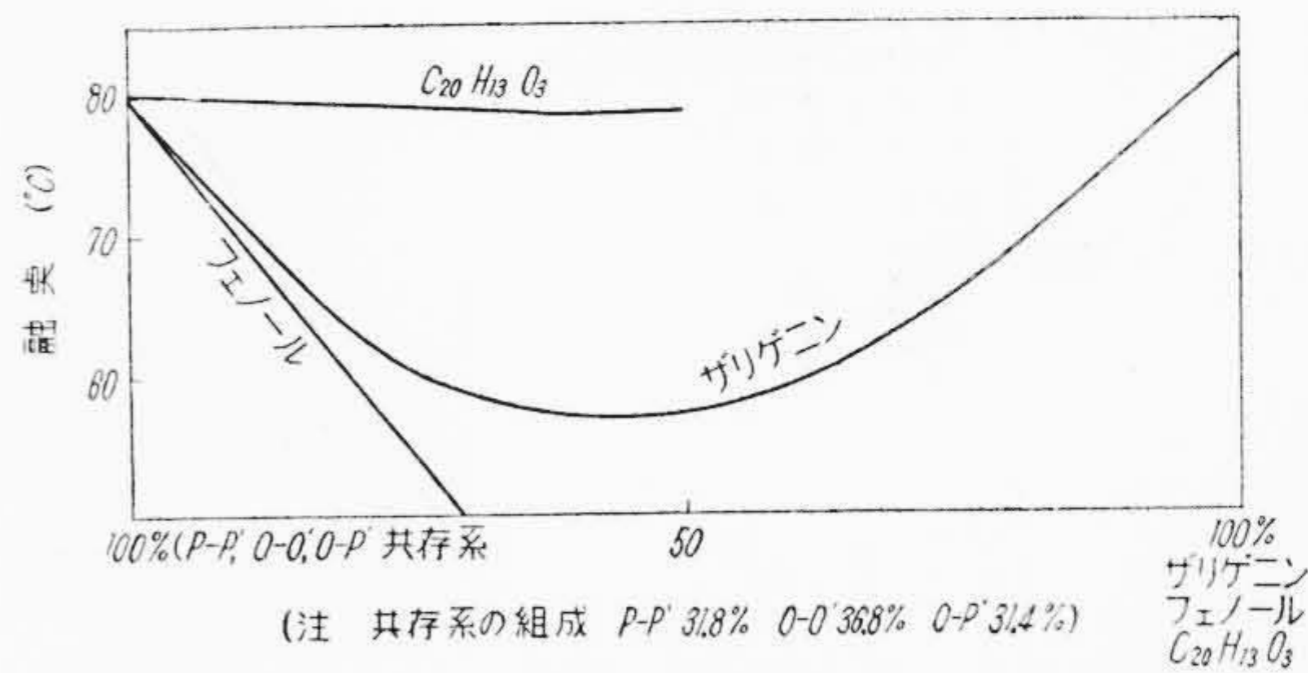
第11図は2種類の、第12図は3種類の diphenol 共存系について求められた融点で diphenol 類は共存によつて融点が低下し、第12図を例にとるときは80°Cの融点を示す範囲さえも認められている。この現象は二核体類の生成分離にさいして筆者も認めているところである。

この共存系に第4物質が共存するときは第13図の関係が知られている<sup>(5)</sup>。

図に示すようにフェノール、ザリゲニンは共存系の融点を著しく低下させるが、三核体(融点214°C)ではその

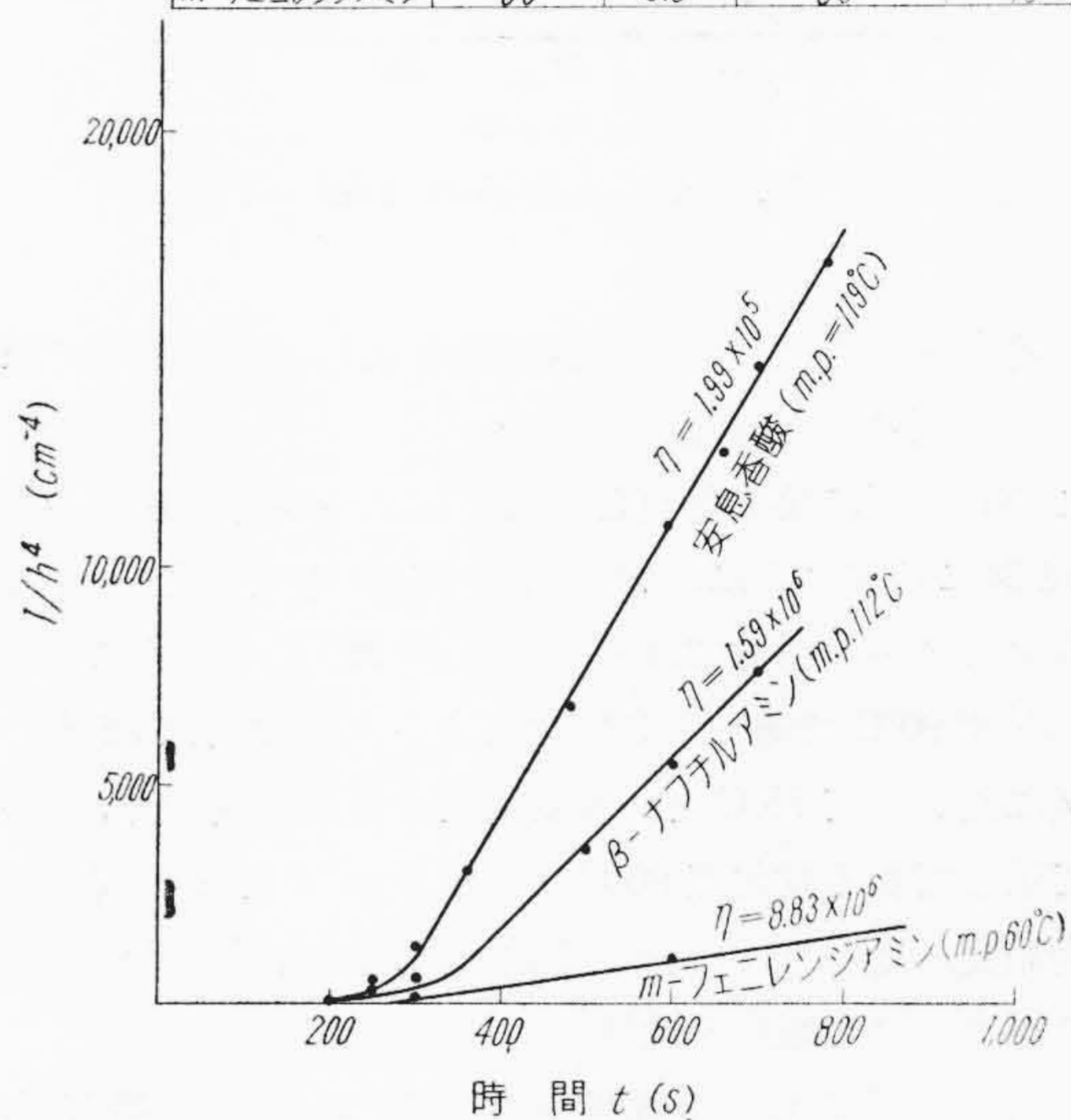


低下がほとんどみられず、またその混溶による融点の上



第13図 diphenol 共存系に第4物質を添加したときの融点低下

有機物	融点(°C)	m	測定温度(°C)	荷重(kg)
安息香酸	119	100	119	10
β-ナフチルアミン	112	16.66	112	10
m-フェニレンジアミン	60	3.0	60	10



第14図 各種有機化合物の 1/h<sup>4</sup>~t 曲線

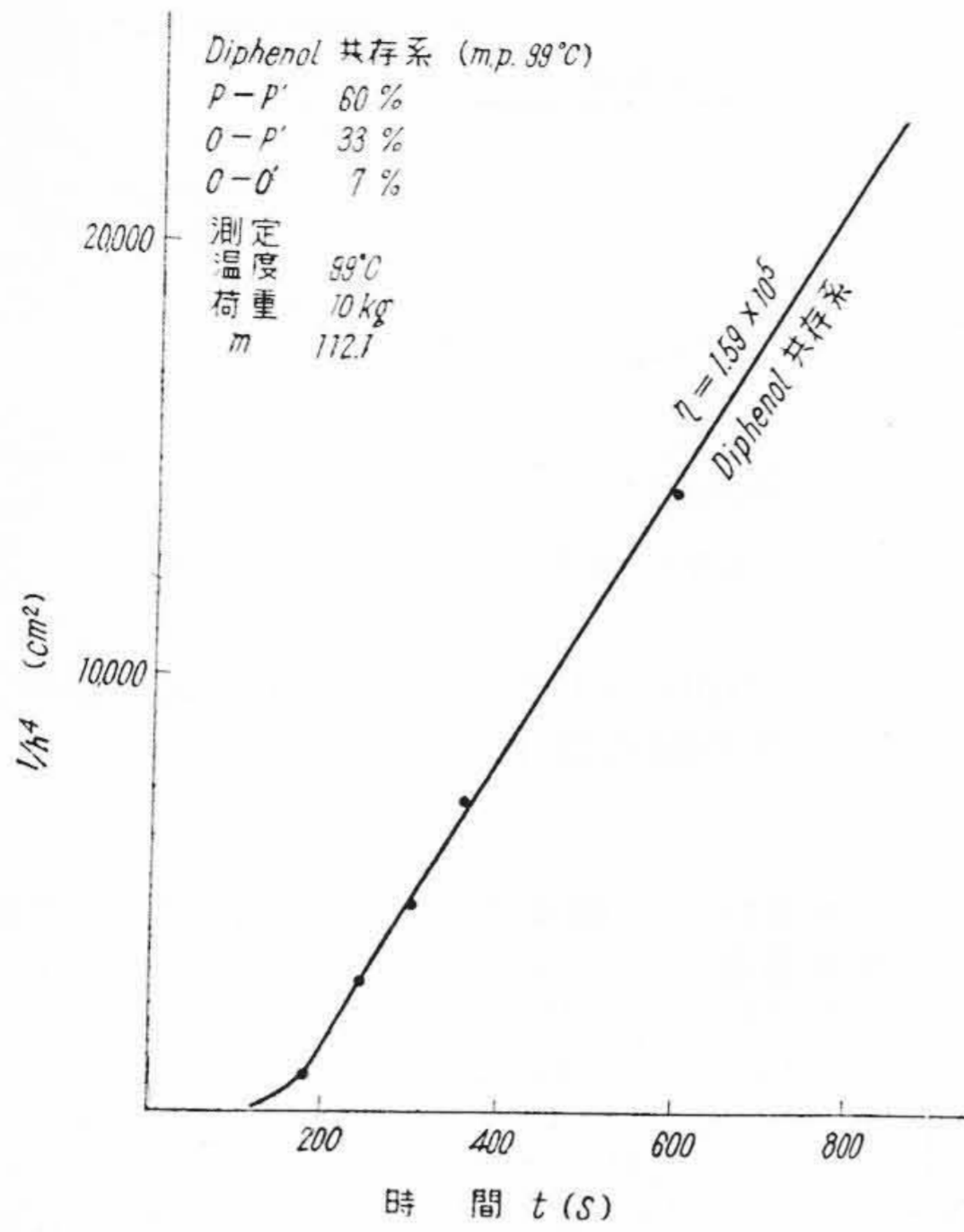
昇もみられない。すでに観察されているこのような現象よりノボラックの軟化点は混在する二核体共存系の融点に左右される傾向にあるものとし、diphenol 共存系はノボラックの流れ性と緊密な関係にあるものとして以下の実験をこころみた。

### 〔IX〕 結晶性化合物および diphenol 共存系の流動粘度

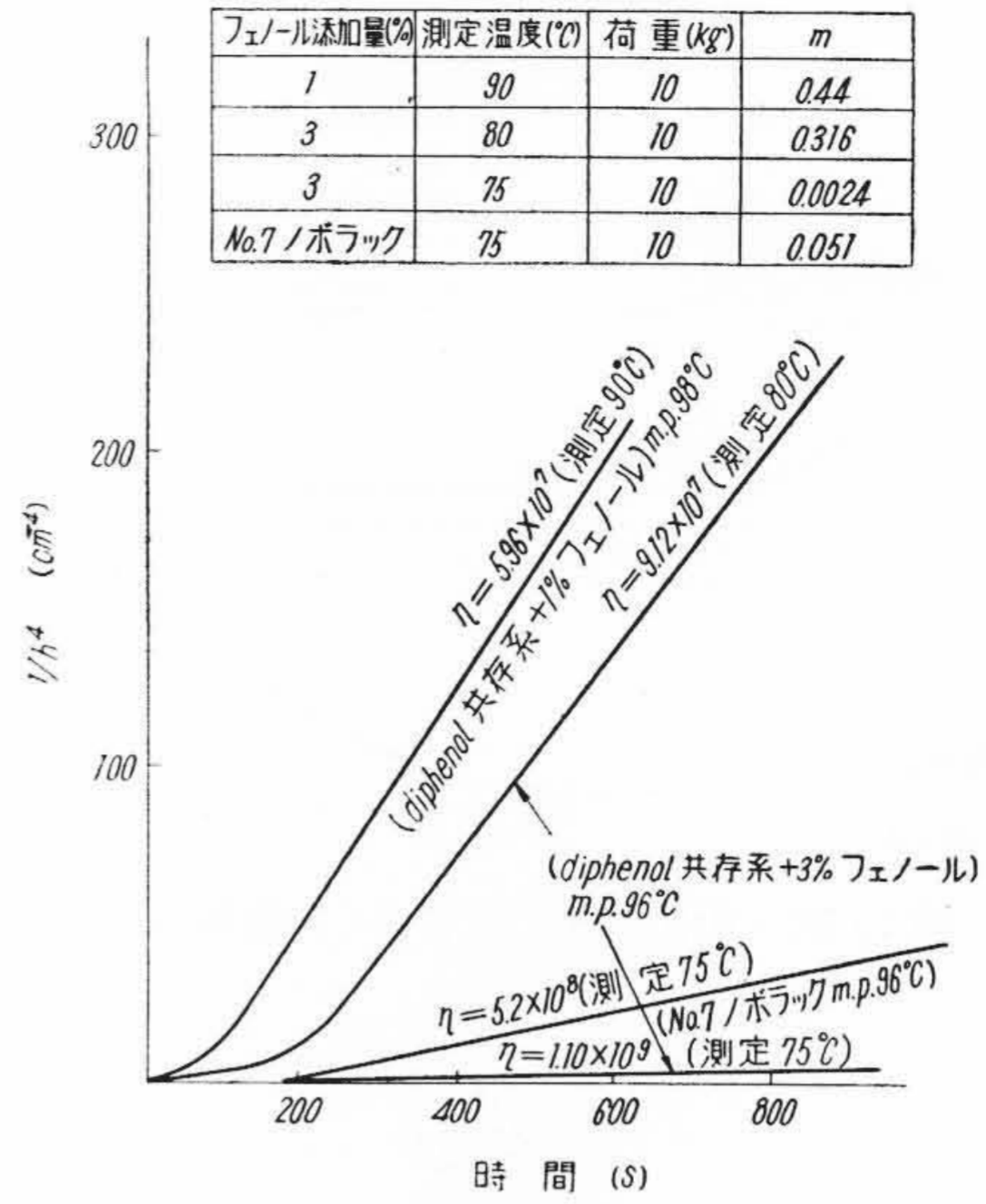
第14図は各種結晶性化合物の 1/h<sup>4</sup>~t 曲線でノボラックと異なり、融点以下では流れが生じにくく、その融点においてはじめて単純流動を示している。

diphenol 類はさきに述べたように明瞭な融点を示しているから、その共存系についても同様の現象が考えられる。

第15図は p-p' 60%, o-p' 33%, o-o' 7% diphenol 共存系について求めた 1/h<sup>4</sup>~t 曲線で第14図と同



第 15 図 diphenol 共存系の  $1/h^4 \sim t$  曲線



第 16 図 フェノールを添加した diphenol 共存系の  $1/h^4 \sim t$  曲線

じくその融点ではじめて単純流動を示し、融点以下では流れの性質はみられない。

この共存系に第 4 物質としてフェノールを添加すると第 16 図に示すように、融点以下で流れを生じたたとえば 1%フェノール添加ではその融点が 98°C であるにもかかわらず 90°C で流れ、3%フェノール添加では 96 度の融点にたいして 75°C という低温でさえ流れを生じ、併記して示してある軟化点 96°C のノボラックとほぼ同等の流動粘度がえられ、いわゆる軟化点以下で単純流動を示すノボラックと類似の性質がえられた。

したがってこれらの観察事実とさきに求めた第 10 図および [VIII] 項で求めた考察とより、ノボラックの流れ性は主としてノボラック中に混在する diphenol 共存系と未反応フェノールとに左右されるものであり、特に軟化点以下におけるノボラックの流れは後者の影響によることを明らかにし、これまで定性的に取扱われていたフェノールの作用をほぼ定量的に説明することができた。

ここで求めた観察結果は、いわゆる成型材料の高温高圧下における流れ性にも適用できるものと考えられる。

なおこの点はノボラックの硬化反応に関する項で詳細報告の予定である。

[X] 結 言

平行板可塑性計を用いてノボラックの流れ性を種々検討し、ノボラックは高温高圧下ではさきに Dienes が求

めたと同じく単純流動を示し、この特性は温度、湿度、軟化点に左右されるほか、その組成と関係あることが明らかとなつた。また、これを組成と関連して検討した結果、ノボラックの流れの因子を明らかにすることができ、特にこれまで定性的に取扱われてきた未反応フェノールの挙動をほぼ定量的に表わすことができ、成型材料の流れ性に対して一考察を与えたものと考えられる。

おわりに御指導いただいた日立製作所絶縁物工場鶴田副工場長、日立研究所中牟田主任研究員に深謝するとともに、実験に協力した山西敬士、横野春樹両君に深謝する。

参 考 文 献

- (1) G. J. Dienes, H. F. Klemm : J. Applied Phy 17. 458 (1946)
- (2) G. J. Dienes : J. Colloid Sci. 4, 254 (1949)
- (3) H. L. Bender : Modern Plastics 115. Mar. (1954)
- (4) S. R. Finn. J. W. G. Musty. J. S. C. I. No. 2. 49. 1950.
- (5) S. R. Finn. J. W. G. Musty. J. S. C. I. No. 2. 51. 1950.
- (6) W. N. Findley. Mod. Plas. 32, 150, 1954.
- (7) 川口 : プラスチックス V.7. No.6. 1956.
- (8) 横山, 横野 : 日立評論 39, 371, 1957.
- (9) 横山 : 日立評論 38, 1311, 1956.
- (10) H. Eyring : The Theory of Rate Process.
- (11) 戸田 : 液体構造論.
- (12) 河合 : 数物会誌 16, 74, 1942.