



フェノールレジンの熱収縮に就て

松 井 千 里*

On Thermal Shrinkage of Phenolic Resins

By Chisato Matsui

Taga Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The volume of phenolic resins is found contracted into a smaller dimension with the thermal treatment.

This phenomenon called "Thermal Contraction". If proper care and consideration should not be taken for this phenomenon, it would cause deformation, cracking and breakage, resulting in a dimensional inaccuracy of molds.

For years, the Hitachi, Ltd., has worked out a number of data on the phenomena of the thermal contraction. The author has reached the following conclusions, derived from his careful examinations and analysis made on these data:

1) The thermal contraction phenomenon of phenolic resin is interrelated to the thermal hardening state, and presents a complicated problem. In the transitional condition of the thermal contraction process, the systematic tendency is very often not apparent.

2) According to the study made of the shrinkage phenomenon of the phenolic molding powder with woodflour filler, and moreover, the properties of the molding powder itself have remarkable affect on it.

〔I〕 緒 言

フェノールレジンを熱処理後寸法を測定すると加熱処理前より小さくなつてゐる、此の現象を熱収縮と名付け、本現象の解明と併せてその具體的例の一つたるフェノールレジ成型材料の成型時に於ける成型収縮現象に就て、日立製作所の多数の研究資料を綜合してフェノールレジンの熱収縮現象を系統的に説明を試みた。

フェノールレジンの熱収縮現象はフェノール類とフォルアルデヒドが加熱処理により重縮合反應し三次元構造の高分子物質に變化して行く過程での組織の緻密化に伴う容積縮少が原因するものと考えられる。

フェノールレジンを應用する諸製品は特殊な例を除くと何れも加熱処理して熱硬化を促進させる關係上熱収縮の問題は製品の寸法精度、嵌合、組合せ、及び成型用金型の設計製作等に重大な關係があり、或は又肉厚不同形状の成型品等では變形、龜裂等の問題を生ずる。更に又埋込金具の着く成型品にあつては金具との膨張収縮差が

* 日立製作所多賀工場

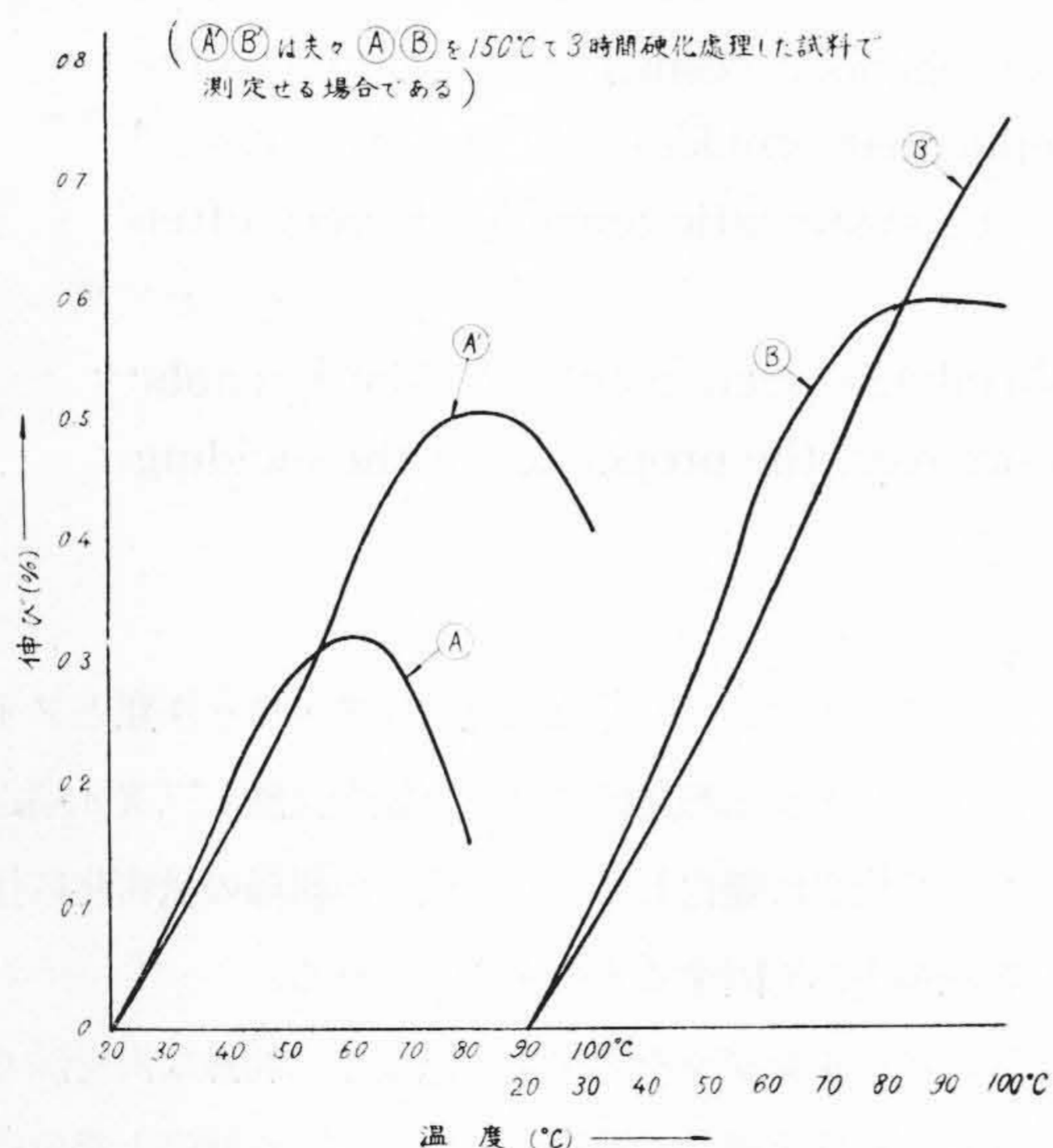
大なる場合は全數破損等の事故を経験する。斯様な點からフェノールレジンの熱収縮現象の究明は重要な意義を持つものと考え關係方面の參考資料として本調査結果を報告するものである。

〔II〕 フェノールレジンの熱膨脹、
収縮現象

(1) 熱膨脹、収縮の現象調査

充填材を含まぬフェノールレジンの加熱、冷却による膨脹、収縮曲線を調査しその特異性を検討してみた。

(イ) 加熱膨脹曲線：フェノールレジンを試験片作製用型に入れ徐々に加熱硬化させる所謂流し込法で作製した試験片を本多式熱膨脹計で 20°C 乃至 100°C の間で熱膨脹を測定した結果を片平氏等⁽¹⁾の論文より引用し第 1 圖に示した。第 1 圖を觀察すると常温より若干温度上昇した範圍迄は熱膨脹が温度に比例的傾向を示すが更に温度上昇すると膨脹伸びは温度と共に減少傾向を呈し遂に極大曲線を描き温度と共に縮少する傾向を示す。此の

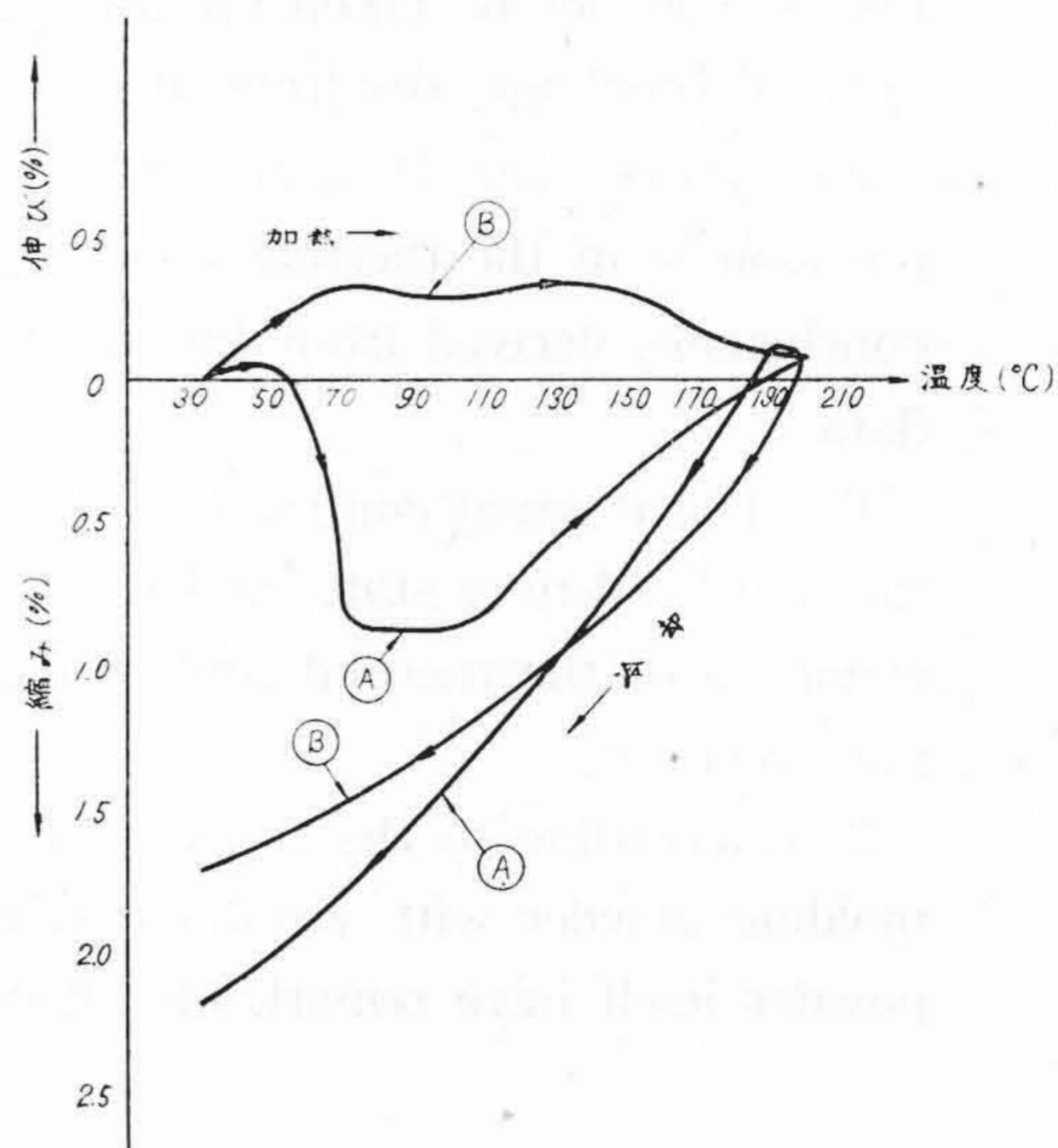


第 1 圖 フェノールレジンの熱膨脹曲線
試料 A はフェノールに対するホルムアルデヒドの配合等モル以下試料 B は等モル以上
Fig. 1. Thermal Expansion Curves of Phenolic Resin.
Sample A: Addition of formaldehyde to phenol is less equivalent mol.
Sample B: more equivalent mol.

現象は鶴田氏等⁽²⁾の論文でも同様な結果を發表してゐる。この曲線の變曲點及び極大値を示す温度は試料の熱處理狀態（換言すると熱硬化程度）によつて異なり處理の進んだもの程高温側に移行することが認められ同時に温度—膨脹伸び曲線の傾度が緩くなることも認められた。

此等の點より試料の前履歴によつて膨脹、収縮曲線の傾向が相當變化し、且つ温度範圍の採り方によつても異なるのでフェノールレジンの熱膨脹係數の意義は固有常數としてはあまり價值無いと考えられる。

(ロ) 加熱、冷却による膨脹、収縮曲線：第 1 圖と同じ原料配合の試料を用いて硬化條件も略々同様にした試験片で 30°C 乃至 200°C の熱膨脹、収縮曲線を片平氏等⁽³⁾の報告より引用して第 2 圖に示した。此の場合は高温になる程試験片自體が若干彎曲變形して正確な結果を得ら

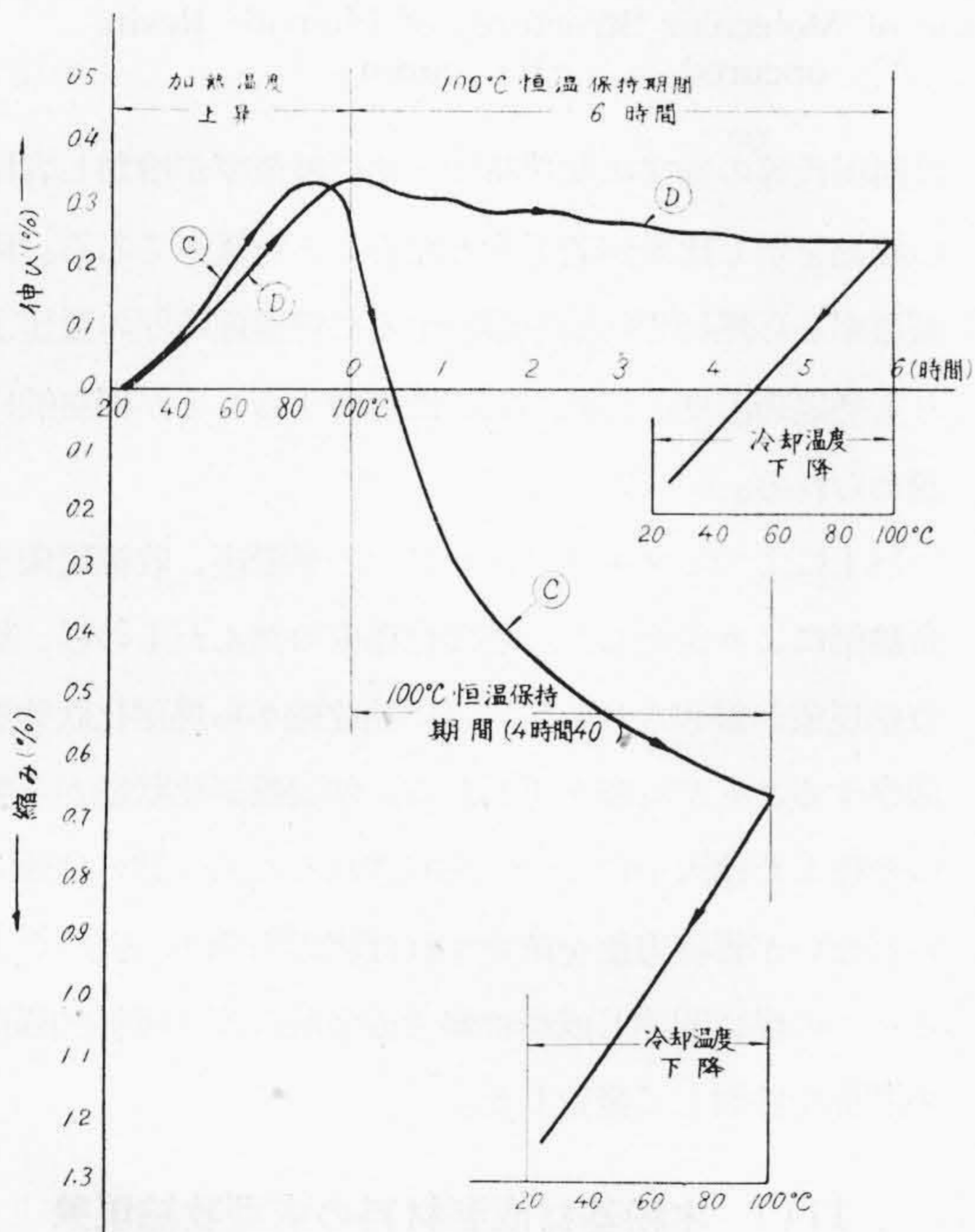


第 2 圖 フェノールレジンの熱膨脹、収縮曲線
(試料は第 1 圖と同じ)
Fig. 2. Thermal Expansion and Contraction Curves of Phenolic Resin.
(Same sample on fig. 1.)

れなかつたが大體の傾向が判斷出來、フェノールに対するホルムアルデヒドのモル比が比較的少ない場合は A 曲線の傾向を呈し、ホルムアルデヒドの多い場合は B 曲線の傾向を示すやうである。これはホルムアルデヒドの配合モル比が多い程、硬化状態が進んでゐることによるものと考えられる。尚 200°C より常温迄冷却すると

温度下降と共に冷却過程の温度—収縮の関係曲線は硬化程度が進んだもの程、曲線の傾度が緩く従つて常温に於ける寸法縮みも少ないことが明らかに認められた。

(ハ) 加熱、恒温保持、冷却による膨脹、収縮曲線：熱処理条件の異なつたフェノールレジン粉末（充填材を含まぬ）を金型内で加圧加熱成型して試験片を作り本多式膨脹計で 25°C より 100°C 迄の（大體 15 分で到達する）熱膨脹状態を測定し、100°C でそのまま数時間保持して加熱時間による膨脹、収縮状態を測定し、次に 25°C 迄冷却した場合の寸法縮み状態を測定した一例を福村氏⁽⁴⁾の報告より引用して第 3 圖に示した。第 3 圖を観察すると試験片の硬化状態によつて膨脹収縮傾向が大いに異なる



第 3 圖 フェノールレジンの熱膨脹、収縮曲線
（試料 D は試料 C より硬化程度が
相当進んだものである）

Fig. 3. Thermal Expansion and Contraction Curves of Phenolic Resin.

(Sample D is more hardened than Sample C.)

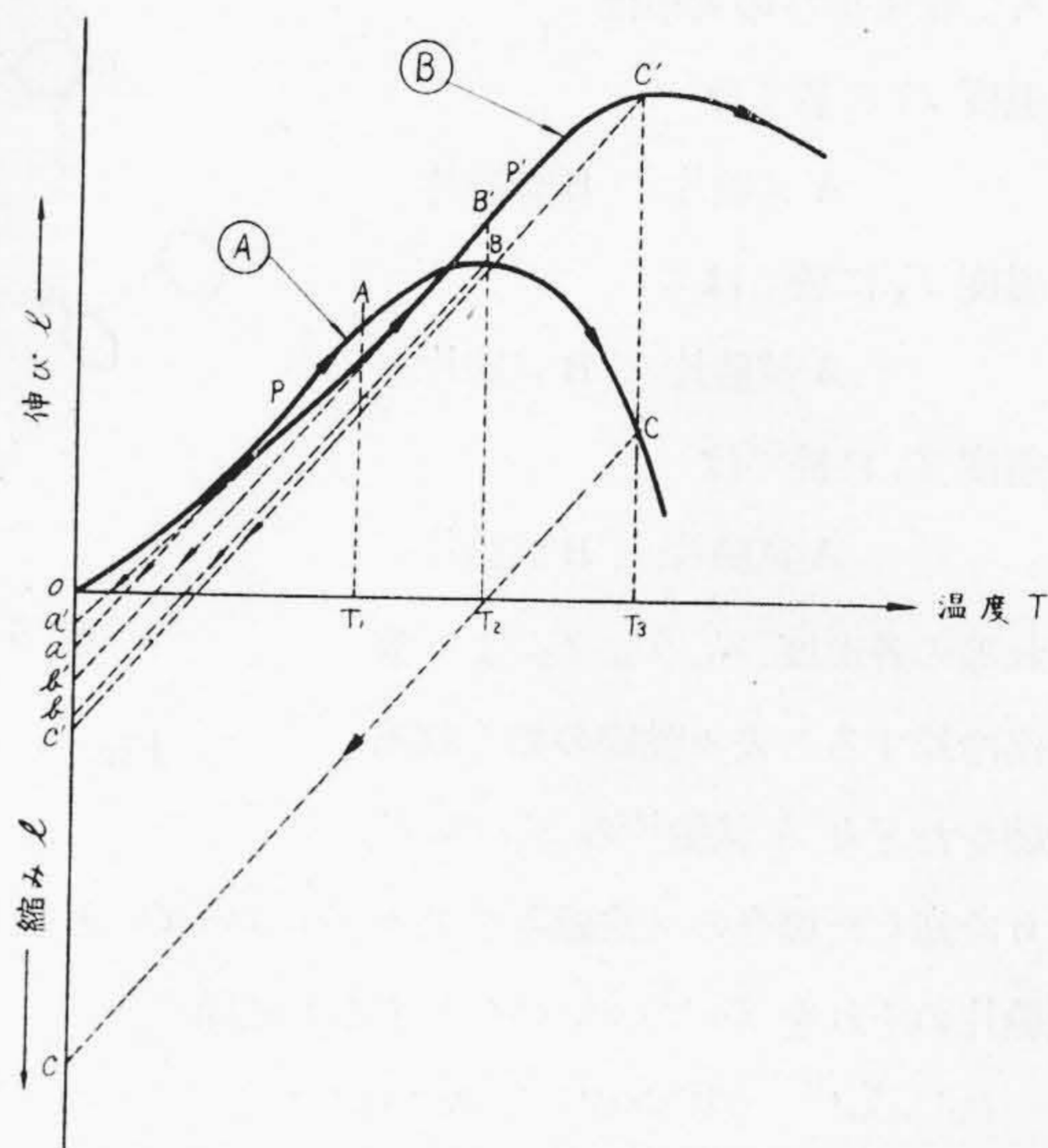
り前掲第 2 圖の場合と同様硬化状態の進んだもの程熱収縮の少ないことが認められた。

(2) 現象の説明

以上述べた三種の實驗例を総合しフェノールレジンの

熱収縮現象を説明してみる。

説明は便宜のため第 4 圖を畫き、硬化程度異なる二種の試験片 A, B の温度 T と熱膨脹による伸び（或は縮み） l との関係曲線を $OPABC$ (A 試験片の場合) 及



第 4 圖 フェノールレジンの熱膨脹、収縮現象説明圖
Fig. 4. Scheme of Thermal Expansion and Contraction Phenomena of Phenolic Resin.

び $OA'B'P'C'$ (B 試験片の場合) とする。この場合 B 試験片の方が硬化程度が進んだものである。圖上 P、及び P' は曲線の變曲点を指示するものとする。第 4 圖に於て P 或は P' 迄の膨脹伸びは普通の物質と同様近似的に温度 T の多次式で表わされ得る。

$$l = a + bT + cT^2 \dots\dots\dots(1)$$

従つてこの OP 或は OP' の區間は純熱膨脹區域であると見做される。更に温度上昇するとフェノールレジンの縮合反應による収縮が顯著となつてくるため遂に極大曲線を畫き下降し始める。この極大點前後迄の状態は近似的に

$$l_c = a + b'T + c'T^2 - dT^3 \dots\dots\dots(2)$$

で表わされ得る。勿論 (1) 式は (2) 式に包括され得るが茲では (1) 式の適合する範圍と (2) 式の適合する範圍とは物理現象と化學現象の差があることを指示せんとするものである。即ち變曲點の温度を以て該フェノールレジ

ンの縮合反應再發の目印とする可能性を述べたものである。

次に A, B 試験片の加熱膨脹状態及び冷却収縮状態を比較検討してみよう。膨脹伸びの大小は

温度 T_1 に於ては

A 試験片 > B 試験片

温度 T_2 に於ては

A 試験片 < B 試験片

温度 T_3 に於ては

A 試験片 < B 試験片

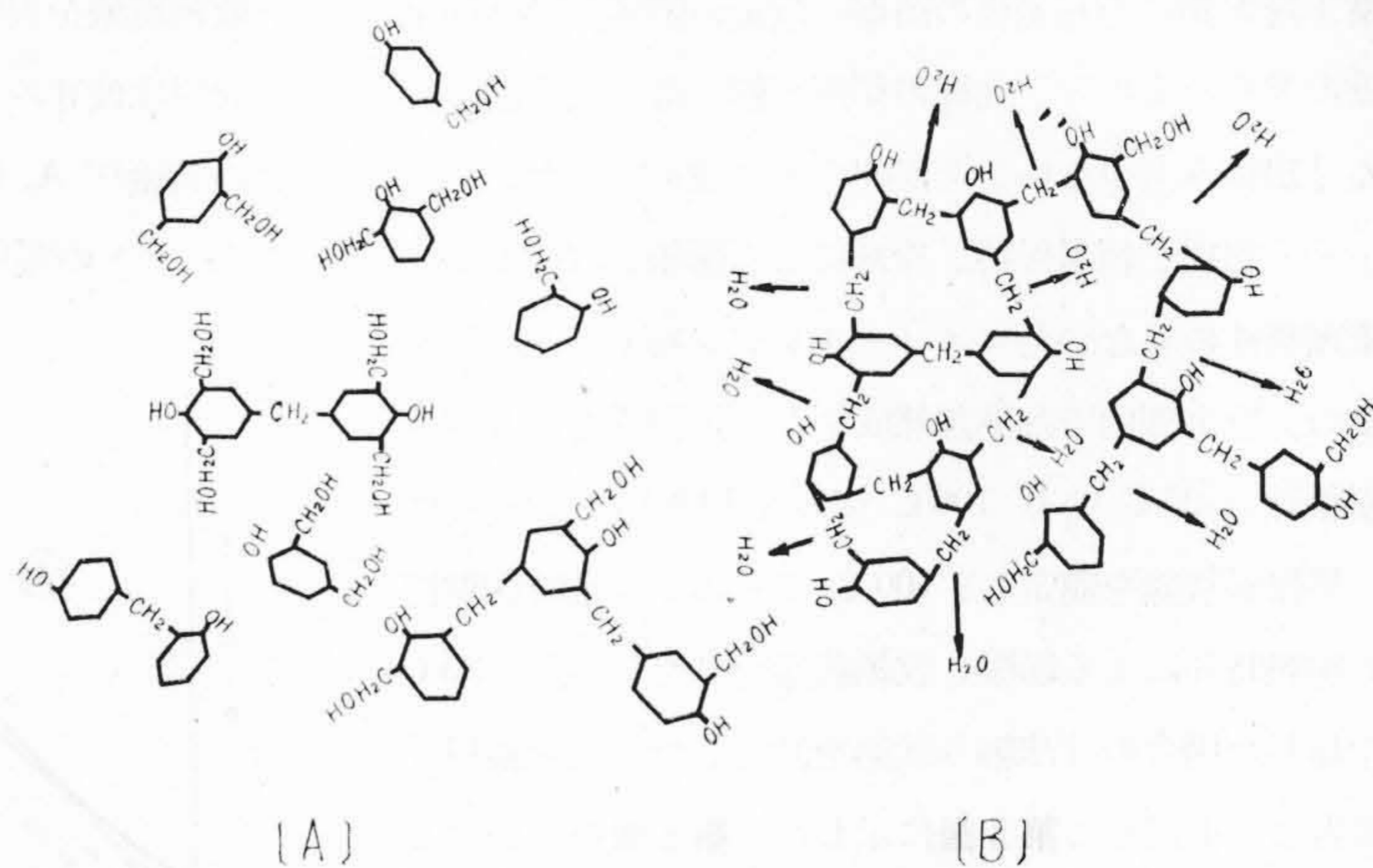
これ等の各温度 T_1, T_2, T_3 より常温迄冷却すると夫々點線の如く収縮曲線をたどり A 試験片の T_1, T_2, T_3

より冷却した場合の寸法縮みを夫々 Oa, Ob, Oc とし B 試験片のそれを Oa', Ob', Oc' とすると結局

$$Oa > Oa' \quad Ob > Ob' \quad Oc > Oc'$$

となりいづれの場合も B 試験片の寸法縮みが A 試験片の寸法縮みより小である。即ち加熱時の膨脹伸びと冷却後の縮みとの間にははつきりした関連性が認められないが硬化状態の進んだもの程加熱処理後の収縮量が少ないことは明らかである。

次にフェノールレジンの熱膨脹曲線が極大曲線で高温になると却つて収縮傾向を呈する理由を一應簡単に考察してみよう。フェノールとフォルムアルデヒドをアルカリ性觸媒で反應させるとフェノールフォルムアルデヒド初期縮合物を生成し、過剰の水分を除きこれを更に加熱すると漸次粘稠となり遂に固體と化し加熱処理の進む程、益々硬質緻密となる。この場合の初期縮合物、即ち液状物質の状態ではフェノールレジンは種々の分子量の小分子よりなる多分子性のものである。⁽⁵⁾ 硬化反應が進む程各小分子は縮合反應しつゝ結合し高分子を形成するからこの状態を簡単な模型圖で第 5 圖に示した。第 5 圖の A は初期縮合物の分子状態を表現したもので縮合反應が進む程 B の如く各小分子はメチレン基で強固に結合され高分子物質と變化し分子間隔が緻密となり實質の収縮を表すものと類推される。この點に關する實驗的説明として



第 5 圖 フェノールレジンの初期縮合物及び硬化促進せるものの分子構造豫想模型圖

Fig. 5. Scheme of Molecular Structures of Phenolic Resin. (A) uncured (B) cured

は鶴田氏等の論文に加熱時間と共に減量率が増加し容積の収縮を示し比重が若干大となることを述べてある。尙減量率から熱硬化状態を觀察するに熱處理時間の長短よりも熱處理温度の高低が大いに影響することが經驗的に認められる。

以上によつてフェノールレジンの熱膨脹、収縮現象を實驗例により説明した。熱硬化程度が進んだもの程、熱収縮現象が緩和されるから逆に熱収縮から熱硬化状態を觀察することが可能と思われる。勿論熱硬化状態が多数の錯雜した諸因子によつて左右されるため一律には斷じられないが實驗方法を確立すれば相當有効な方法である。この點に關連し成型材料で成型収縮率と機械的強度の關係を検討して後述した。

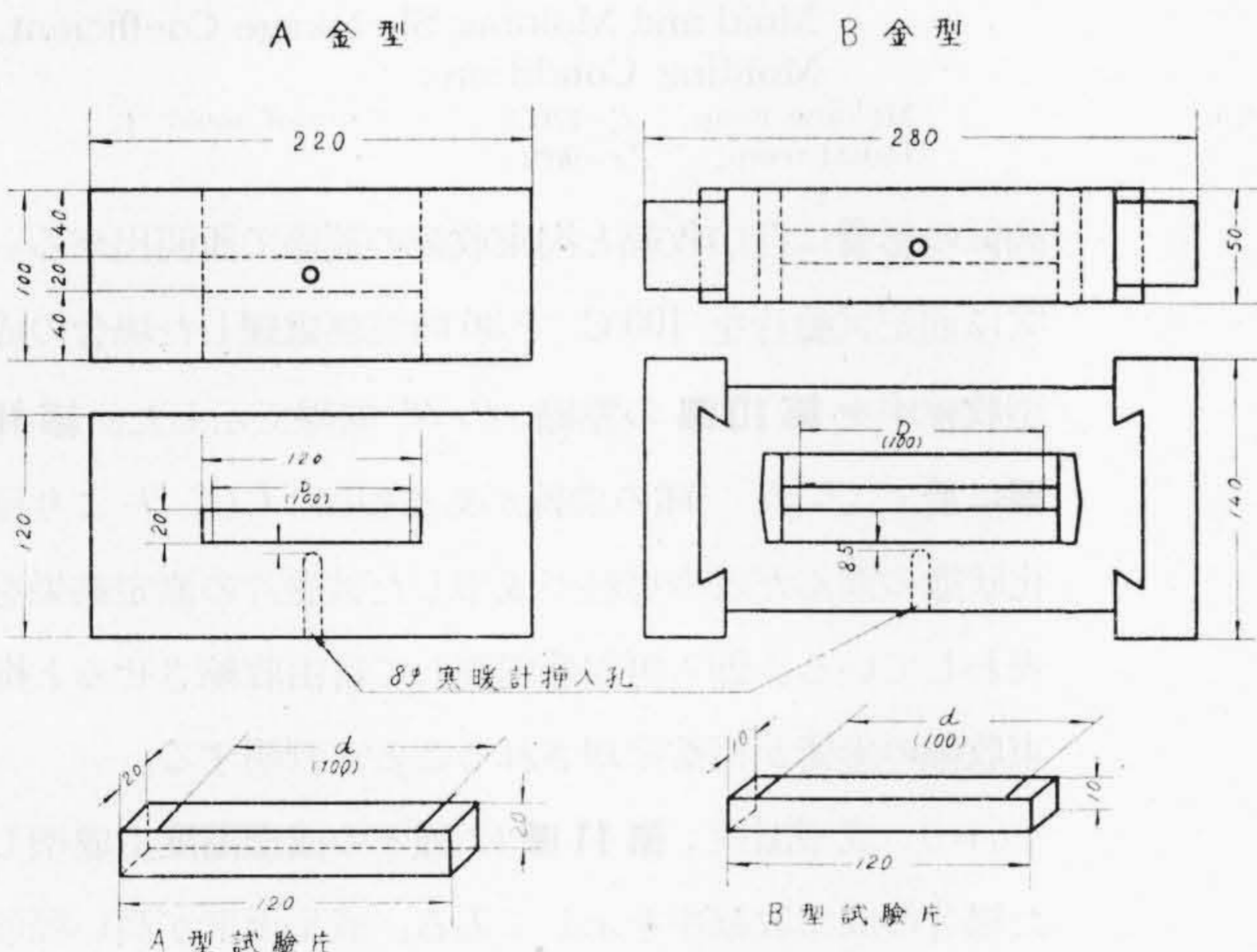
〔III〕 木粉基材成型材料の成型収縮現象

フェノールレジジン製品の熱収縮現象の一例として成型材料の成型収縮現象を詳細に實驗調査した結果を以下説明しよう。フェノールレジジン成型材料はフェノールレジジン單獨では脆弱なるため補強賦形材として木粉、パルプ、布細片、石綿纖維等を混合したものでその結果性能の改善、成型収縮傾向の減少等種々な特性が附與されている。成型収縮現象はフェノールレジジンの熱硬化反應に伴う収縮現象の結果であつて、成型材料として含有されて

いるフェノールレジンの硬化程度、及びその含有割合、更に成型条件等によつて相當複雑な様相を呈する故此等の影響を研究する便宜上成型収縮状態を比較するに以下述べる成型収縮率をもつて論じた。

(1) 成型収縮率の定義及び測定方法

常態に於ける金型寸法と成型品寸法との差を金型寸法で除し百分率で表わしたものを成型収縮率とゆう。標準成型収縮率の測定は第6圖の金型を使用して併記の試験片を成型し常温に於て試験片の二標線間距離 d 及び金型の押型面の二標線間距離 D を測定して次式により成型収縮率 S を計算する。

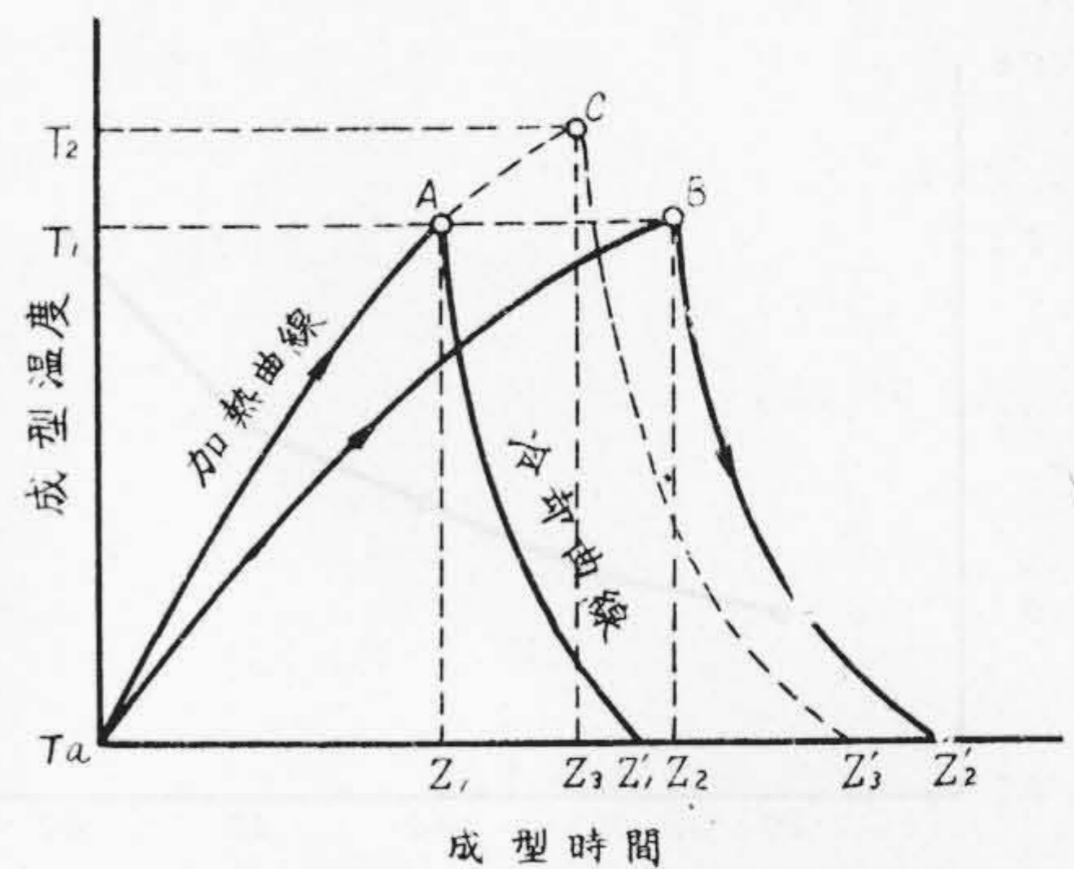


第6圖 成型収縮率測定用成型金型2種
Fig. 6. Testing molds for Measurements of Molding Shrinkage Coefficient.

$$S = \frac{D-d}{D} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

収縮率測定の場合は成型後の試験片を常態空氣中に24時間放置後に行う。

試験片の成型条件は第7圖に示す如く初温 T_a より加熱加壓を開始し成型温度（茲にゆう成型温度は第6圖の金型の寒暖計挿入孔内の温度である） T_1 或は T_2 と夫々に對應する成型時間 Z_1, Z_2 をもつて表わす。冷却は自然空冷或は水冷等が用いられる。成型時間長短の調整は主に加熱盤温度の調節で行つた。同一成型条件で成型しても成型収縮率には若干の變動があり本實驗報告には全



第7圖 成型収縮率測定用試験片の成型条件の説明圖
Fig. 7. Scheme of Molding Condition of Test Piece for Measurements of Molding Shrinkage Coefficient.

て二乃至五個の測定値の平均値をもつて示したが此等各測定値の最大、最小値間には

$$\text{成型収縮率平均値 } S\% \pm 0.06\%$$

程度の差異がある。

(2) 成型材料の特性と成型収縮の関係

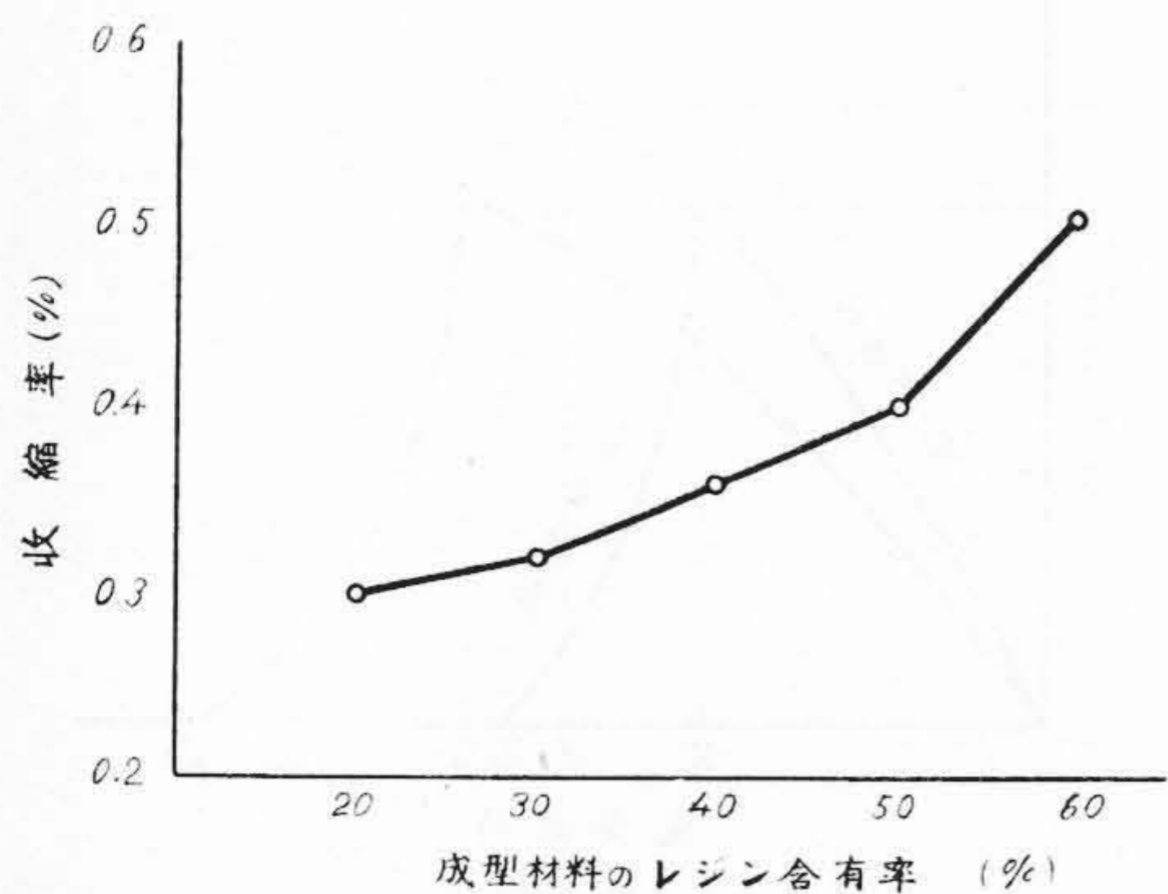
こゝでゆう成型材料の特性とは主成分のフェノールレジジンと木粉の比率、及び成型材料の硬化状態の程度をゆう。硬化程度の簡易判定方法としては一定量の成型材料を 125°C の恒温中で2時間乾燥後の減量率を求め、減量率少なる程硬化程度が進んであるものとする。

第8圖は成型材料のレジジン含有率とその材料で成型した試験片の成型収縮率との関係を示すものである。レジジン含有率に比例して成型収縮率が大となるのはレジジンが成型収縮現象の原因であることを指示してゐる。

第9圖は成型材料の減量率とその材料で成型した試験片の成型収縮率との関係を示すもので減量率の少ない、換言すれば硬化程度が進んだ材料を用いたもの程成型収縮が小であることを示している。

即ち第8,9圖は同一レジジン含有率の成型材料では硬化の進んだもの程成型収縮傾向が小であり、又レジジン含有率が多い程成型収縮傾向が大であることを指示している。

(3) 成型収縮に及ぼす成型条件の影響

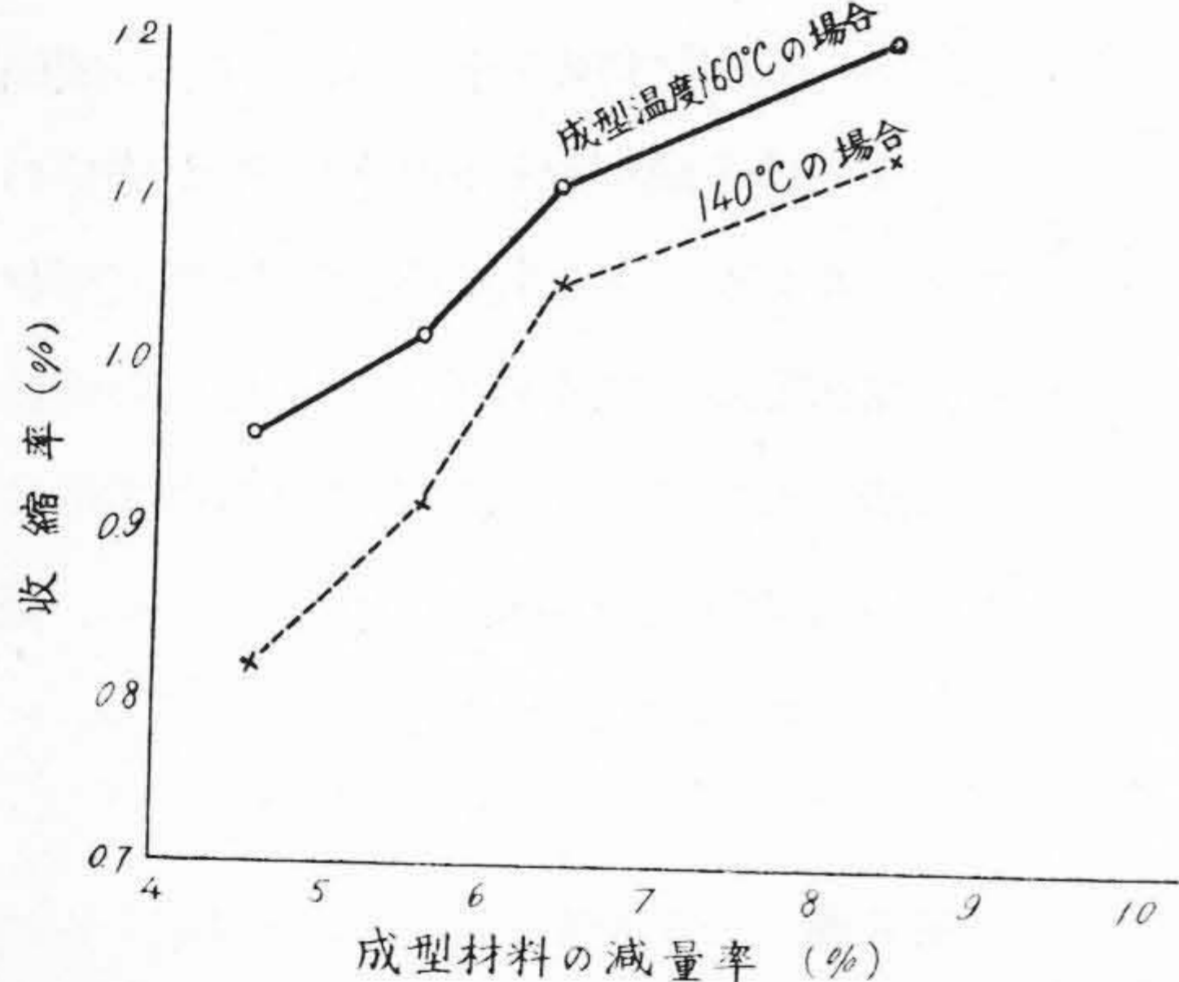


第 8 圖 成型材料のレジ含有率と成型収縮率の関係、試験片成型条件

成型初温 $T_a=100^\circ\text{C}$ 離型温度 $T_b=100^\circ\text{C}$
 成型温度 $T=160^\circ\text{C}$ 使用金型 = B 型

Fig. 8. Relations Between Resin Contents and Molding Shrinkage Coefficient of Molding Compound. Molding Condition:

Initial temp. $T_a=100^\circ\text{C}$ End temp. $T_b=100^\circ\text{C}$
 Molding temp. $T=160^\circ\text{C}$ Type of mold B



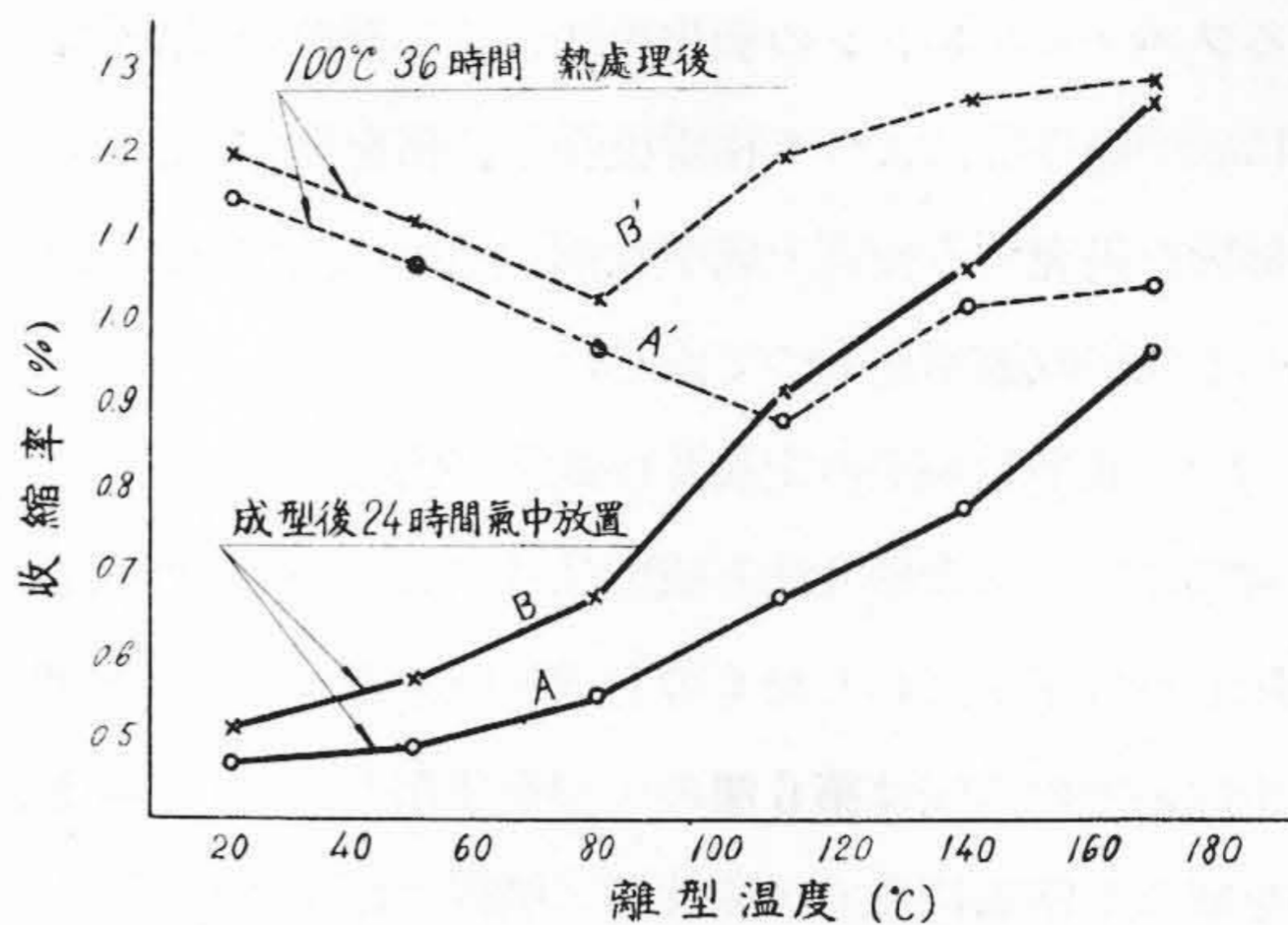
第 9 圖 成型材料の減量率と成型収縮率の関係、試験片成型条件

成型初温 $T_a=140\sim 150^\circ\text{C}$ 使用金型 = B 型
 離型温度 $T_b=140\sim 160^\circ\text{C}$

Fig. 9. Relations Between Percent of Weight Decrease and Molding Shrinkage Coefficient of Molding Compounds. Molding Condition:

Initial temp. $T_a=140\sim 150^\circ\text{C}$ Type of mold B
 End temp. $T_b=140\sim 160^\circ\text{C}$

(イ) 成型後の離型温度：成型温度が同じでも金型を解體するときの温度の高低が成型収縮率に多大の影響を及ぼす。成型品の離型温度が高い程収縮率も大である。第 10 圖はこの実験例を示したものである。この理由は高温で離型するとフェノールレジンは未だ活性状態にあり空冷中自由収縮するが金型内で冷却すると金型自體の収縮に拘束されて自由収縮出來ず、従つて離型温度の



第 10 圖 成型後の離型温度と成型収縮率の関係、試験片成型条件

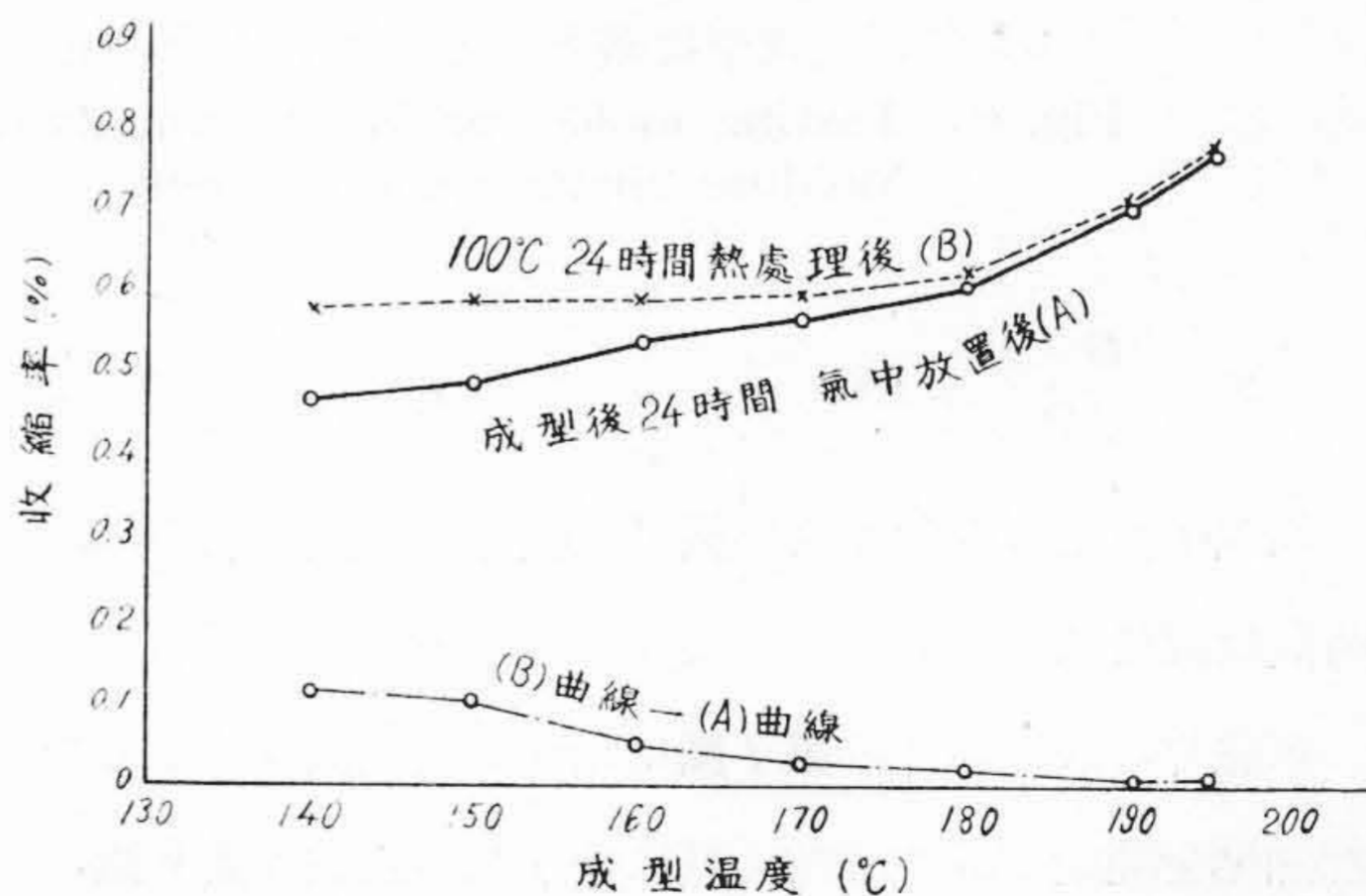
成型温度 $T=170^\circ\text{C}$ 使用金型 = B 型
 成型初温 $T_a=90^\circ\text{C}$

Fig. 10. Relation Between end Temperature of Mold and Molding Shrinkage Coefficient. Molding Condition:

Molding temp. $T=170^\circ\text{C}$ Type of mold B
 Initial temp. $T_a=90^\circ\text{C}$

高低の影響は自由収縮と拘束収縮の関係で説明出来る。次に前記試験片を 100°C で 36 時間熱處理した場合の成型収縮率を第 10 圖の點線 A' , B' 曲線で示した。第 10 圖に於て A , B 二種の曲線があるのは A は B より硬化状態の進んだ成型材料で成型した試験片の測定結果を表わしている。即ち再加熱處理して自由収縮させると拘束収縮の影響が相當除却されることが判明する。

(ロ) 成型温度：第 11 圖は種々の成型温度で成型した場合の成型収縮率を示してゐる。成型温度が高い程硬



第 11 圖 成型温度と成型収縮率の関係、試験片成型条件

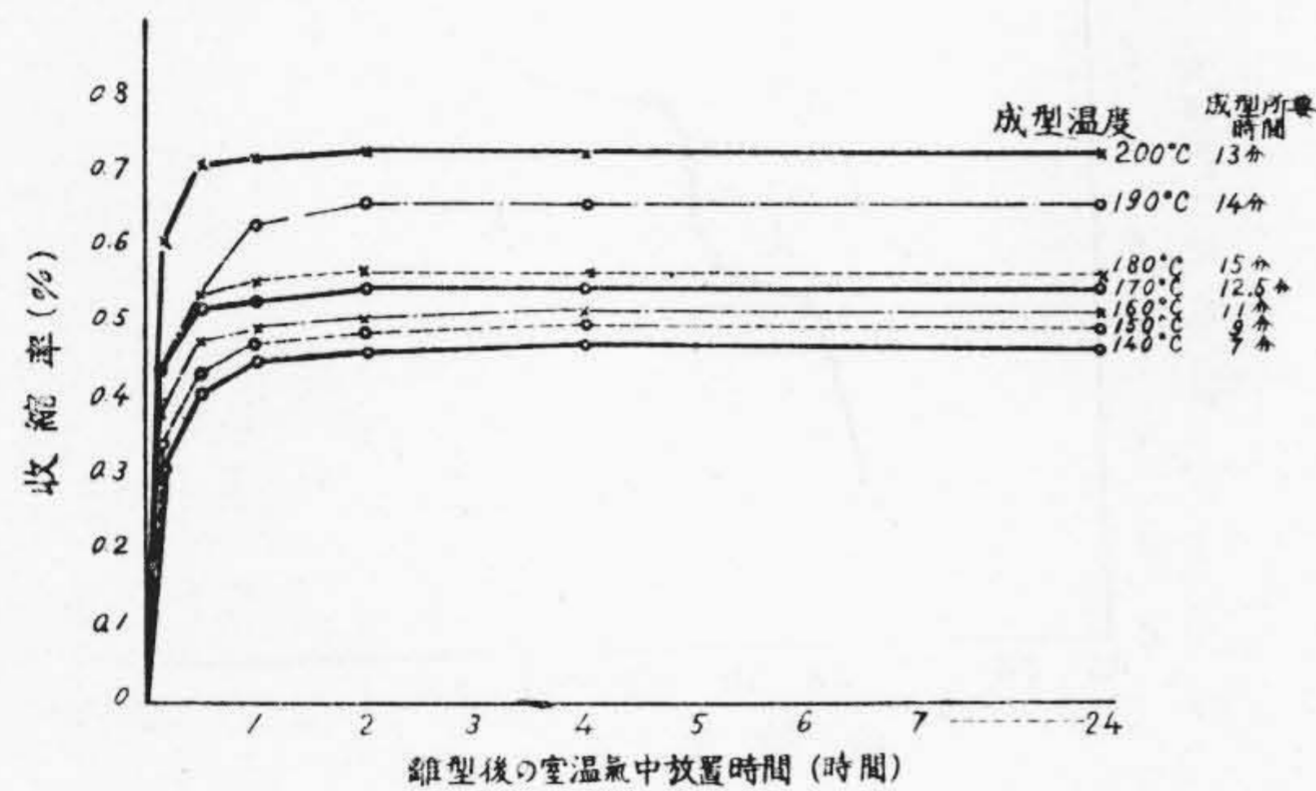
成型初温 $T_a=100^\circ\text{C}$ 使用金型 = A 型
 離型温度 $T_b=100^\circ\text{C}$

Fig. 11. Relations Between Molding Temperature and Molding Shrinkage Coefficient. Molding Condition:

Initial temp. $T_a=100^\circ\text{C}$ Type of mold A
 End temp. $T_b=100^\circ\text{C}$

化反応が進み収縮現象が顕著となる。尙前記試験片を100°Cで24時間熱処理すると点線で示すやうに収縮率が増大し、成型温度の低いもの程影響が大きい。これは成型温度の低いもの程硬化反応が進んでゐないことを裏書するものである。従つて成型品を再加熱処理し収縮量の大小によつて成型品の良否を判別することが出来るわけである。

(ハ) 成型後の氣中放置時間：成型試験片を金型より取出したばかりのときは収縮状態が不安定で常溫氣中に放置すると第12圖の如く初め急激に収縮し時間の経過



第12圖 離型後の氣中放置時間と成型収縮率の関係
成型初溫 $T_a=100^\circ\text{C}$ 使用金型=A型
離型溫度 $T_b=100^\circ\text{C}$

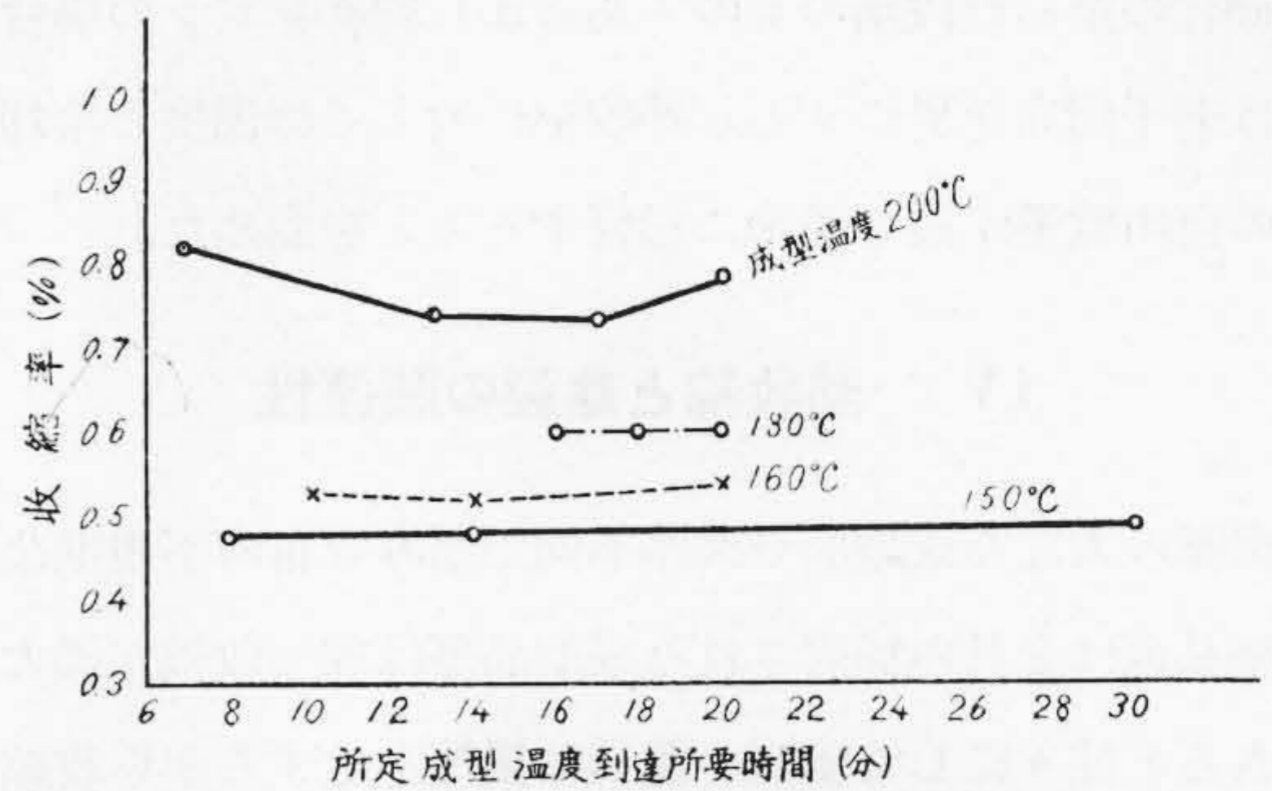
Fig. 12. Relations Between Exposure Time in Air After Molding and Molding Shrinkage Coefficient. Molding Condition:

Initial temp. $T_a=100^\circ\text{C}$ Type of mold A
End temp. $T_b=100^\circ\text{C}$

とともに収縮率一定の傾向に近づく、この最終収縮率は成型温度の高低によつて變化するが収縮曲線の傾向は略々同様で2乃至4時間で収縮状態は一定となるからこの期間はフェノールレジンの不安定状態と見做される。

薄肉或は複雑な形状の成型品が成型後冷却中形状補正工具を要する理由は斯様な不安定収縮による不規則變形を緩和するためである。

(ニ) 成型時間：成型温度一定の場合、成型時間の長短が成型収縮率に如何に影響するかの實驗例を第13圖に示した。第13圖より200°C迄7分で加熱した場合も20分で加熱した場合も成型収縮率に殆ど差が現われず、又150°C迄8分で加熱した場合も30分で加熱した場合も同様な結果を得て成型時間の影響は明瞭に出なかつた。但し加熱速度を餘り大にすると成型品の表面部分丈



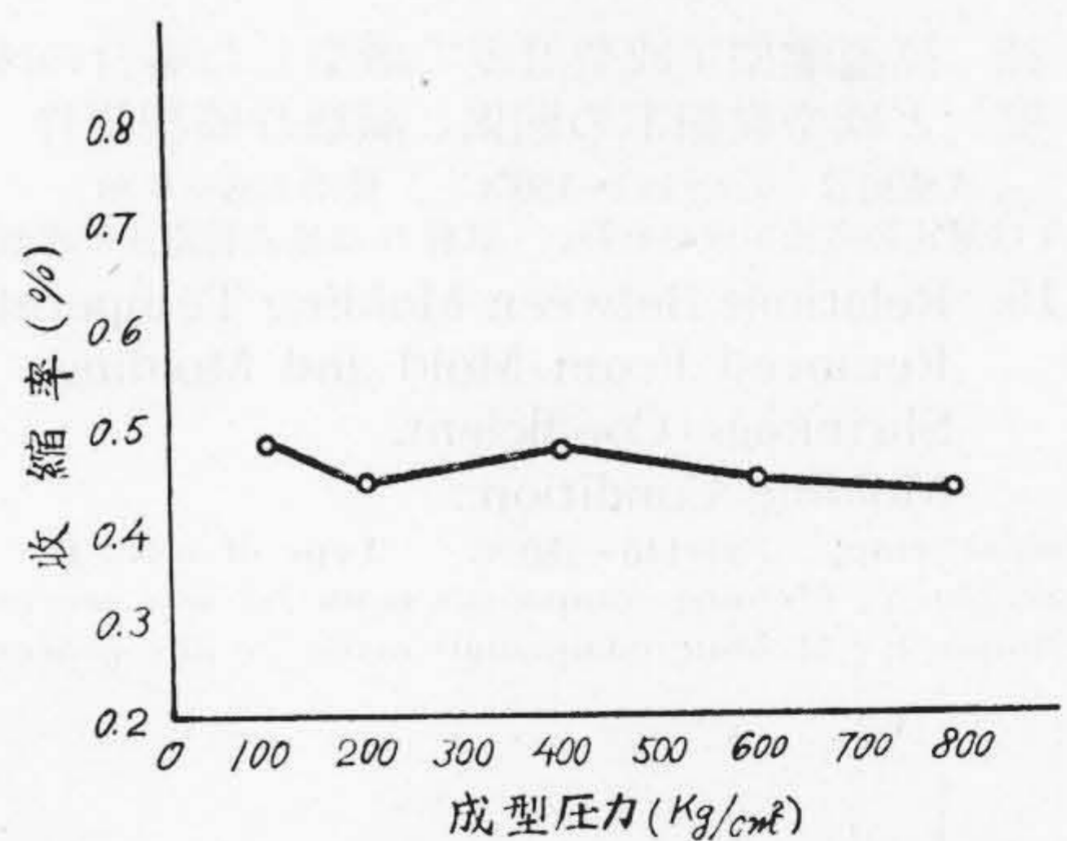
第13圖 所定溫度迄の成型時間の長短と成型収縮率の関係、試験片成型條件
成型初溫 $T_a=100^\circ\text{C}$ 使用金型=A型
離型溫度 $T_b=100^\circ\text{C}$

Fig. 13. Relations Between Time Difference for Required Molding Temperature and Molding Shrinkage Coefficient. Molding Condition:

Initial temp. $T_a=100^\circ\text{C}$ Type of mold A
End temp. $T_b=100^\circ\text{C}$

が硬化し内部が硬化不十分となり色々な缺陷を生ずるので加熱速度は經驗的に制限される。

(ホ) 成型壓力：第14圖は成型温度、成型時間を一定に揃えた場合、成型壓力の大小が成型収縮率に如何に



第14圖 成型壓力と成型収縮率の関係、試験片成型條件

成型初溫 $T_a=100^\circ\text{C}$ 離型溫度 $T_b=100^\circ\text{C}$
成型溫度 $T=165^\circ\text{C}$ 使用金型 =B型
所要時間 $Z=6\sim 8$ 分

Fig. 14. Relations Between Molding Pressure and Molding Shrinkage Coefficient. Molding Condition:

Initial temp. $T_a=100^\circ\text{C}$ End temp. $T_b=100^\circ\text{C}$
Molding temp. $T=165^\circ\text{C}$ Type of mold B
Molding time $Z=6\sim 8$ minutes.

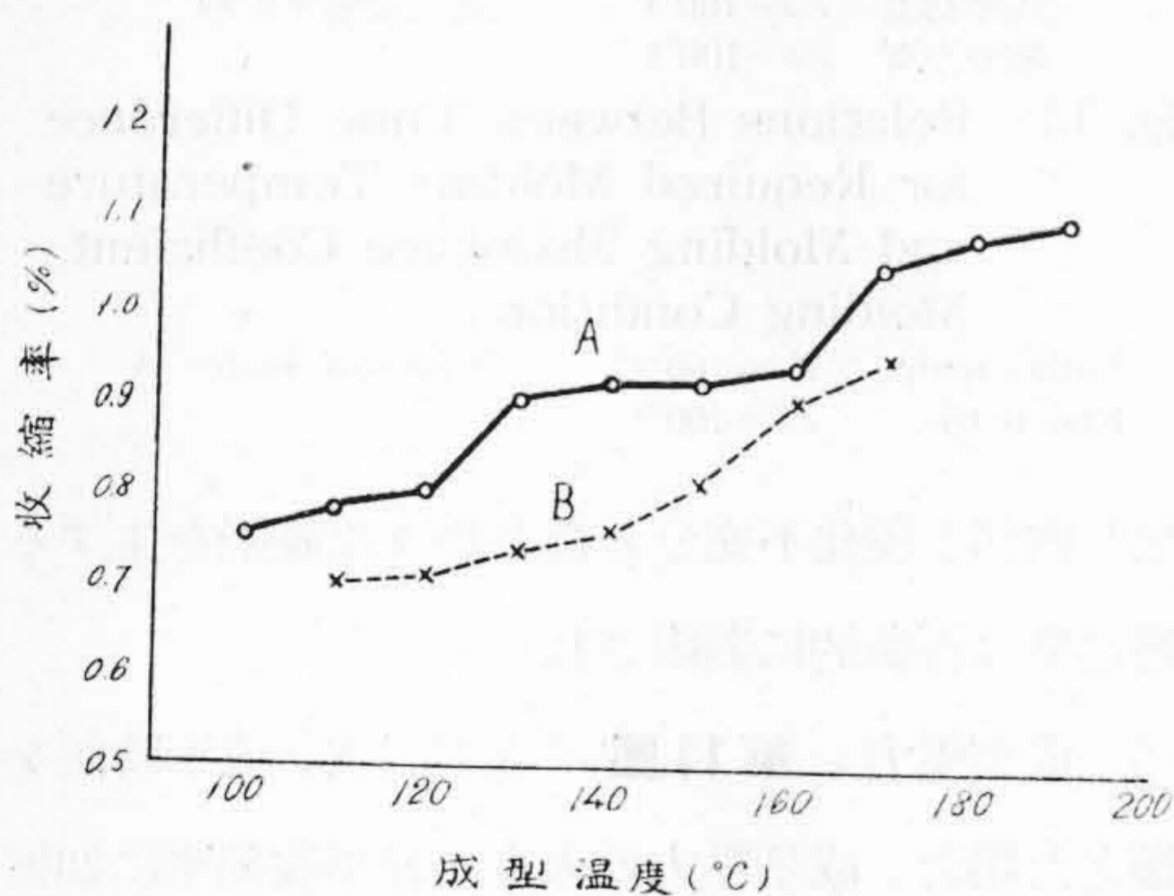
影響するかの實驗例である。この結果を觀察すると成型壓力は餘り影響しないやうである。成型壓力の大小はむしろ成型時の流動性に大きく影響する。

以上述べた木粉基材成型材料の成型収縮率の實驗結果を綜合考察すると成型材料中のフェノールレジンは或程

度硬化の進んだ段階のものであるから純粹レジンの場合とは若干傾向を異にするが熱収縮に對しては温度と冷却中の自由収縮が最も顯著に影響することを認めた。

〔IV〕 熱収縮と龜裂の關連性

肉厚の大なる成型品や肉厚不同で厚み分布の不規則な成型品或は金具の挿着される成型品等は成型収縮が過大であると往々にして變形、龜裂破損等を生ずるから収縮と龜裂の關連性及びこれら事故の防止法を検討してみ



第 15 圖 高温離型（成型温度で離型した場合の成型温度）と成型収縮率の關係、試験片成型條件

成型初温 $T_a=140\sim 150^\circ\text{C}$ 使用金型=B型

試料 A は濕式製造法の成型材料、試料 B は乾式製造法の成型材料

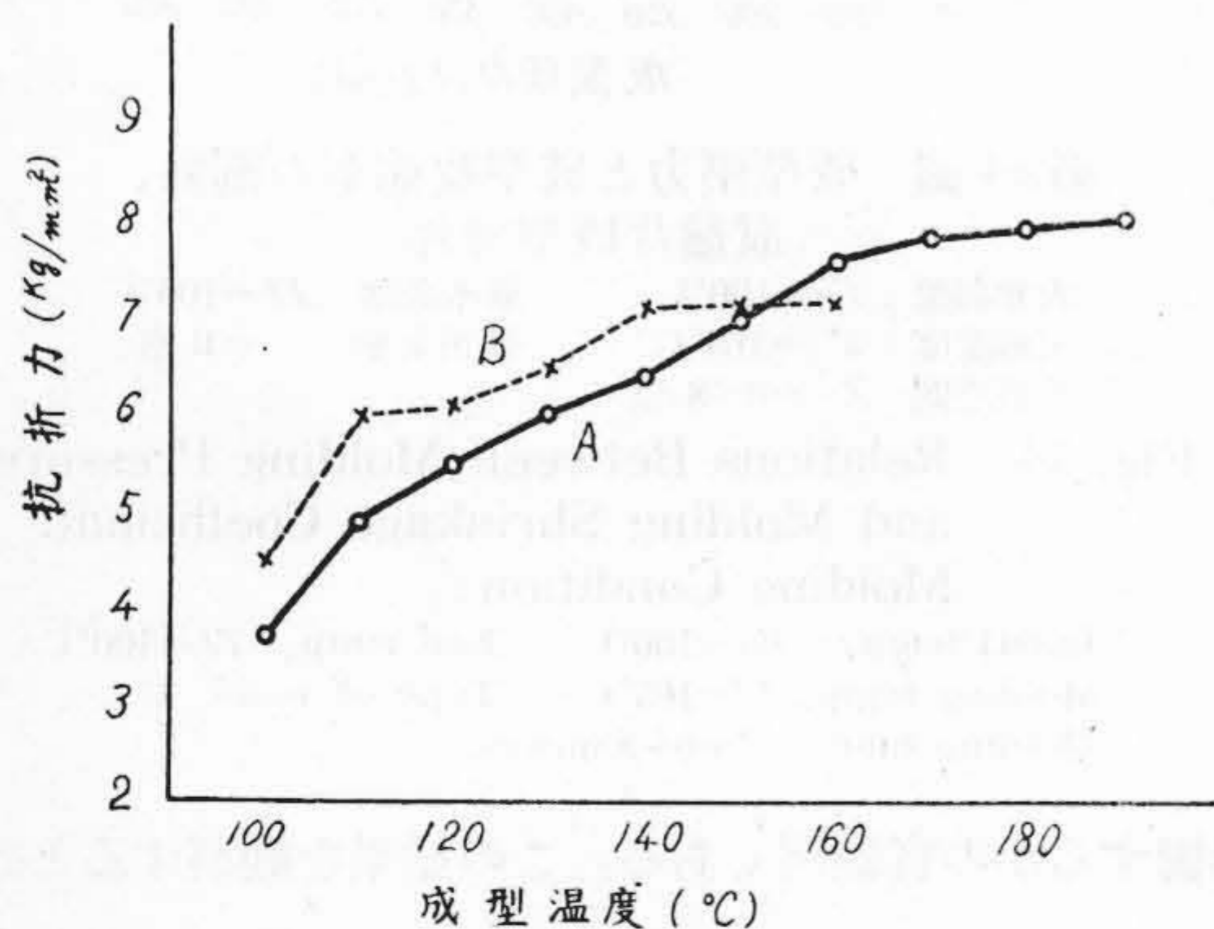
Fig. 15. Relations Between Molding Temperature Removed From Mold and Molding Shrinkage Coefficient.

Molding Condition :

Initial temp. $T_a=140\sim 150^\circ\text{C}$ Type of mold B

Sample A : Molding compounds made by wet process.

Sample B : Molding compounds made by dry process.



第 16 圖 成型温度と抗折力の關係（試料は第 15 圖と同じ）

Fig. 16. Relations Between Molding Temperature and Bending Strength.

(Same sample on Fig. 15)

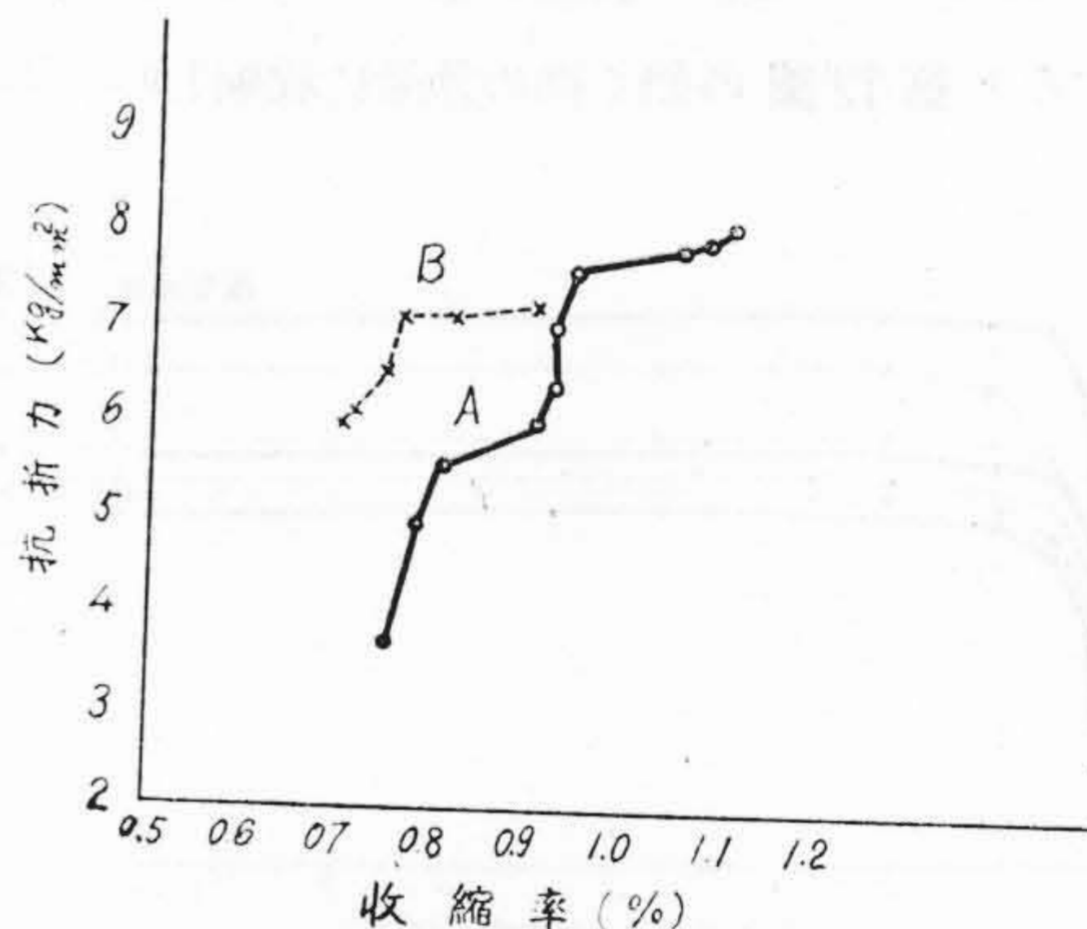
た。

(1) 成型収縮傾向と機械的強度との關係

龜裂發生は該材質の機械的強度と關連性があるから茲では強度と成型収縮率との關係を調査検討してみた。

成型収縮率と機械的強度の關係を検討すると二つの相反する場合がある故比較する際は注意せねばならない。

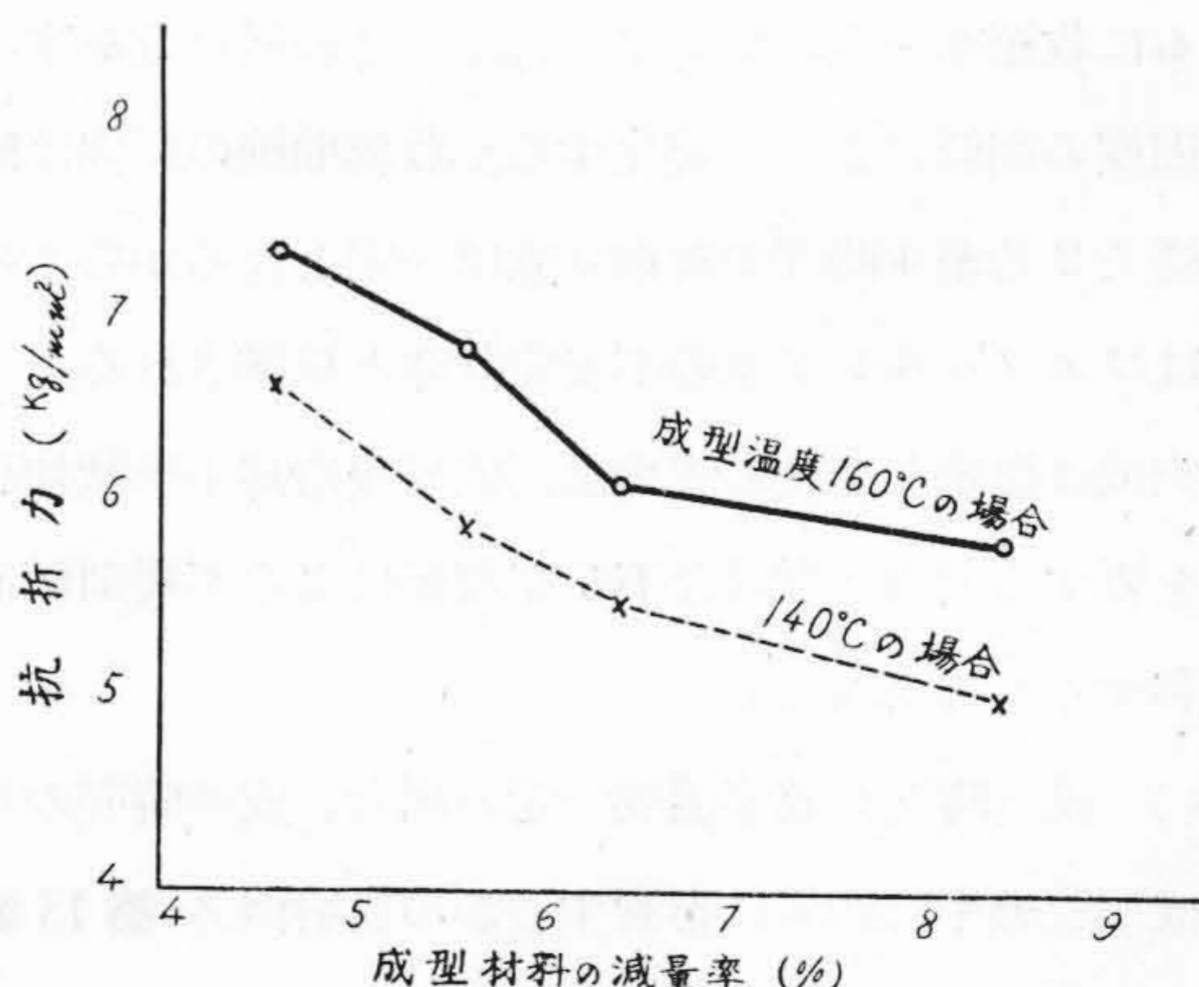
その一つは同一成型材料で成型温度を變えて成型すると成型温度の高い程硬化反應が促進し強度が大となると



第 17 圖 第 15, 16 圖より求めた成型温度を變化せる場合の成型収縮率と抗折力の相關關係（試料は第 15 圖と同じ）

Fig. 17. Correlations Between Molding Shrinkage Coefficient and Bending Strength in the Case of the Changing Molding Temperature Obtained from Fig. 15 and Fig. 16.

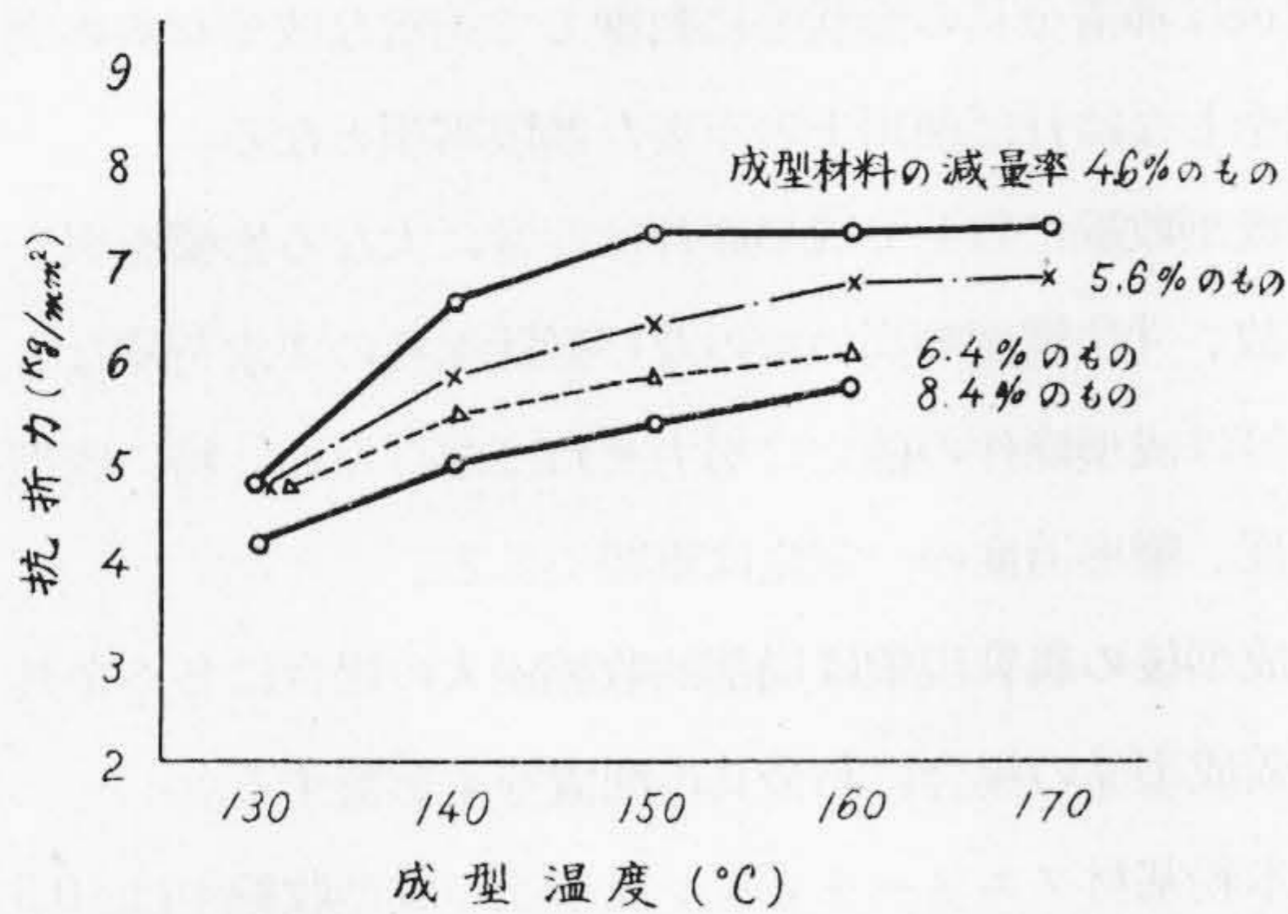
(Same sample on Fig. 15)



第 18 圖 一定温度で成型せる場合の成型材料の減量率と抗折力の關係（試料は第 9 圖と同じで）

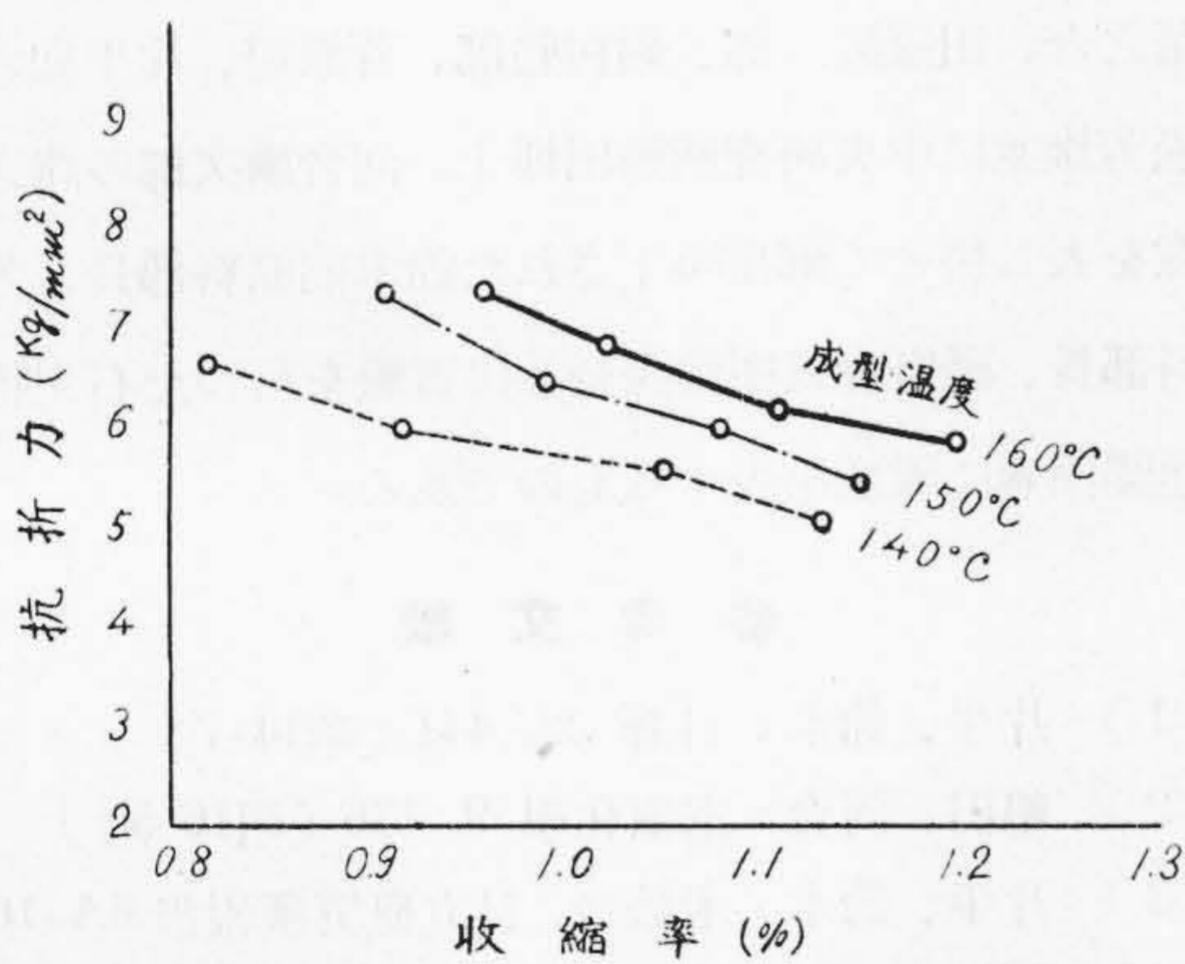
Fig. 18. Relations Between Percent of Weight Decrease and Bending Strength of Molding Compounds in the Case of Constant Temperature Molding.

(Same sample on Fig. 9)



第19圖 成型温度と抗折力の関係 (試料は第9圖と同じ)

Fig. 19. Relations Between Molding Temperature and Bending Strength. (Same sample on Fig. 9)



第20圖 第9, 19圖より求めた成型温度一定の場合の成型収縮率と抗折力の相関関係 (試料は第9圖と同じ)
Fig. 20. Correlations Between Molding Shrinkage Coefficient and Bending Strength in the Case of Constant Molding Temperature Obtained from Fig. 9 and Fig. 19.

共に成型収縮率も大きくなる。この場合は収縮と強度とは比例する。

他の例は一定成型温度で硬化程度の異なる成型材料を成型すると硬化程度の進んだ材料で作った試験片の方が強度も高く収縮率が小さく現れる。此の場合は収縮率と強度とは逆比例する。即ち成型品の成型収縮率だけで硬化の度合を批判するのは危険で成型温度を考慮して比較判断されねばならない。

以上述べた事項の実験例と換算表現圖を第15, 16, 17, 18, 19, 20圖に圖示した。

即ち同一成型条件の場合は減量率の多い、換言すると硬化の進んでない材料を使用したもの程成型収縮率が大きく機械的強度も低い、従つて龜裂破損の事故が多いという結論が出る。これは日常経験することと一致する。故に減量率の多い収縮材料は使用する前に豫備乾燥して或る程度硬化を進めて使用すれば龜裂並びに變形等の事故が相當改善される。

(2) 収縮龜裂發生の限界に關する一考察

金具の挿着される型成品の収縮龜裂發生に關する簡単な一考察を述べる。常態に於ける金具挿着成型品は金具が周圍のフェノールレジジン製品の収縮によつて締付けられ、フェノールレジジン製品自體には抗張應力が誘起している。金具を剛體と假定すると周圍のフェノールレジジン製品の収縮傾向が過大なる場合は實質の強度と關連して破壊することが豫想される。斯様な考え方で破壊時の歪 (換言すると収縮歪) を計算してみた。

フェノールレジジン製品の應力 (σ)—歪 (ϵ) の關係に就て著者は次式で表されることを述べた。

$$\text{一般式 } \epsilon = a \cdot \sigma^n$$

木粉基材の場合 $n=1$ ならば $\epsilon = a\sigma$ となり書換えると

$$\sigma = E \cdot \epsilon \dots\dots\dots(4)$$

茲に E は弾性係數に該當する。木粉基材成型品の比例限界が略々破壊點に近接してゐる故、

$$\text{抗張力 } \sigma = 3.5 \sim 6.0 \text{ kg/mm}^2$$

$$\text{弾性係數(見掛上) } E = 3 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^2 \text{ kg/mm}^2$$

にとつて破壊時の歪 ϵ_u を計算すると

$$\epsilon_u \approx 0.012$$

となる。即ちこの ϵ_u を破壊限界の収縮率と見做すと成型収縮率が 1.2% 以上の場合、収縮龜裂を生ずる可能性大となりこの數値は實際作業上の經驗と大體適合している。

(3) 収縮變形及び龜裂の緩和方法

以上述べたことを基として經驗的にフェノールレジジン成型品の製造、使用上収縮變形或は龜裂を緩和する方法を簡単に箇條書する。

(イ) 成型材料を成型流動性を餘り害わぬ程度迄豫備

乾燥して使用すること。

(ロ) 薄肉成型品等の収縮により寸法、形状の狂い易いものは成型後冷却中、形状補正工具を用いて原形を保持させること。

(ハ) 形状上、或は金具挿着の関係上、収縮龜裂の生じ易いものは、龜裂の發生する部分にフェノールレジジン含浸紙又は含浸布を成型材料と共に使用し弱點部分を補強すること。

(ニ) 性能上許容される程度迄成型温度を低くし成型時間を長くすること。

(ホ) 性能上許容される範囲で成型材料のフェノールレジジン含有率の少ないものを用いること。

〔V〕 結 言

日立製作所に於て行つた多數の調査研究資料を整理してフェノールレジジンの熱膨脹、収縮現象を解明し併せて成型品の成型収縮現象を究明した。その結果熱収縮現象はフェノールレジジンの熱硬化状態と密接な関係があり硬化程度の進んだもの程熱収縮も少いことが明らかにされた。

フェノールレジジンの熱膨脹係数の意義は熱収縮現象を伴う関係上温度範囲が狭く固有常數として比較する價値は乏しいやうに思われる。

熱収縮は高温になる程顯著となり加熱時間の長短は試料の硬化程度が相當進んでいると餘り影響しない。又加熱後の冷却過程に於ける収縮曲線の傾度は硬化の進んだもの程緩い傾向にある。

成型材料の成型収縮現象を分析検討してみたが成型材料自體として減量率の多い事、フェノールレジジン含有率の多いことは共に収縮率を大とする、従つて成型品の形

状或は挿着金具の形状等に對應して適當な成型材料の調節をしなければ使用上の重要な制限事項となる。

成型収縮に對して成型條件は非常に大なる影響を與える故、寸法精度の高いもの及び形状保持の要求苛酷なもの等は成型條件の確立に努力せねばならない。特に成型温度、離型温度の一定化は重要である。

成型後の龜裂現象は局部的収縮過大の場合に多く金具挿着成型品の場合にわ金具の配置等も影響する。

木粉基材フェノールレジジン成型品の成型収縮率は 0.5~0.8% が適當である。1.2% 以上あるのは龜裂事故發生の傾向が多い。

本稿は冒頭に記した如く日立製作所の此の方面の資料を多く引用している、此等資料に關係あつた杉田收、木曾菊之介、田邊辰三郎、福村勉郎、菅原司、片平卯六、小松芳雄並に中央研究所鶴田博士、河合麟次郎の諸氏に敬意を表し併せて御指導下された鈴木前原料部長、久保原料部長、磯野合成樹脂課長並に實驗を行つた石川將君其他關係者に謝意を表するものである。

参 考 文 献

- (1) 片平、鈴木：日評 22, 441 (昭14-7)
- (2) 鶴田、河合：電氣化學 9, 136 (昭16-5)
- (3) 片平、鈴木：未公表、日立研究所報告 6A-16號
- (4) 福村勉郎：未公表、合成樹脂作業資料
- (5) 例えば
井本 稔：合成高分子の化學、246 (昭28)
- (6) 例えば
日立製作所、昭和 16 年 10 月 25 日 日本電氣通信機製造工業組合、合成樹脂専門委員會提供資料「成型時の収縮に就て」
日立製作所、昭和 16 年 11 月 27 日 同上提供資料「成型時加壓力の収縮率に及ぼす影響」
- (7) 松井、佐藤：日評 24, 444 (昭16-10)

