

フェノールノボラックの加熱減量特性

“Weight-Decreasing-Under-Heating” Characteristic of Phenol Novolacs

横山 亮 次*

内 容 梗 概

高分子物質の特性を熱天秤を用いて検討するところみが行われている⁽¹⁾。

このところみはフェノール樹脂についても二、三行われているが、いずれも熱分解に関するものであつて、熱分解点以下の加熱減量特性とフェノール樹脂組成とについての考察はすくないようである。

筆者はこれらの加熱減量曲線に含まれる減量停止の現象に注目し、これがノボラック中に含まれる未反応フェノールに関係あることをあきらかにするとともに、この特性を用いてノボラック〜ヘキサ混合粉の加熱減量特性を種々検討し、これよりノボラックに含まれる未反応フェノールは硬化反応にあずかりにくいことおよび硬化した樹脂中には多量のヘキサの残存することをみいだした。

〔I〕 緒 言

フェノール、ノボラックの加熱減量特性についてはこれまで井内⁽²⁾鶴田⁽³⁾らにより二、三検討が進められている。

井内は熱処理工程を異にするノボラックの加熱減量(減量率25%まで)から、その熱分解点が300°C近くにあることをあきらかにし、鶴田は配合比を異にするノボラックの加熱減量(減量率100%まで)から熱分解の傾向をあきらかにしている。

これらはいずれもノボラックの熱分解に関するもので、熱分解点に到達する前の加熱減量特性と組成との関係についてはまだあきらかにされていない。

一般にノボラックには通常数%の未反応フェノール(たとえばP/F; 1/0.8のノボラックで約7%⁽⁴⁾、ここにPはフェノールの、Fはホルムアルデヒドのモル数をあらわす)の含まれていることがあきらかであつて、このフェノールがノボラックの加熱減量特性と関係あることはいうまでもない。

井内の求めた加熱減量曲線にはおおよそ100°C、200°C近くで減量の一時停止する現象がみうけられる。

筆者はこの現象がノボラックに含まれる未反応フェノールの加熱にともなう発散に起因するものと考えてやや詳細に検討した。

またこの現象が未反応フェノールに起因するときは、これまでのGuzzetti, Dienes⁽⁴⁾, Bender⁽⁵⁾, Burke⁽⁶⁾, 野田⁽⁷⁾, 上中⁽⁸⁾, 筆者⁽⁹⁾らの硬化反応に関する知見から推定してノボラックとヘキサ混合粉の加熱減量特性にも同様の傾向があらわれるものと考えられた。

そこで筆者はノボラック〜ヘキサ混合粉の加熱減量特性についても検討を進め、硬化反応時における未反応フェノールの挙動について二、三定量的に検討した。

〔II〕 ノボラックの加熱減量特性

フェノール1Mに対しホルムアルデヒド0.6, 0.8, 1.0,

* 日立製作所多賀工場

1.2 M の割合で塩酸を触媒としてつくつた第1表に示す軟化点72~75°C(環球式軟化点測定法による)のノボラックを微粉碎して100~150メッシュの粉末としたものを試料とした。

ノボラック0.15~0.16gを精秤し10°C/10分の割合で(以下の実験はすべてこの加熱速度とした)、石英スプリングバランス式熱天秤で加熱しその減量特性を求めて第1図に示した。

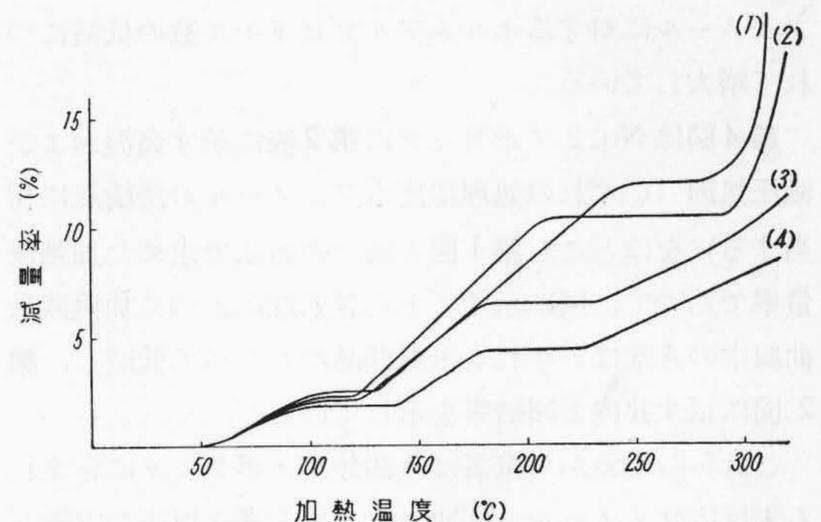
図に示すごとくノボラックの加熱減量曲線にはいずれも100°C、200°C近くで減量の一時停止する現象があり、(前者を第1安定点、後者を第2安定点という)、第2図に示す井内の求めた傾向と類似している。

したがつて図にみられる現象はノボラックの加熱にともなう減量特性のひとつとみなすことができよう。

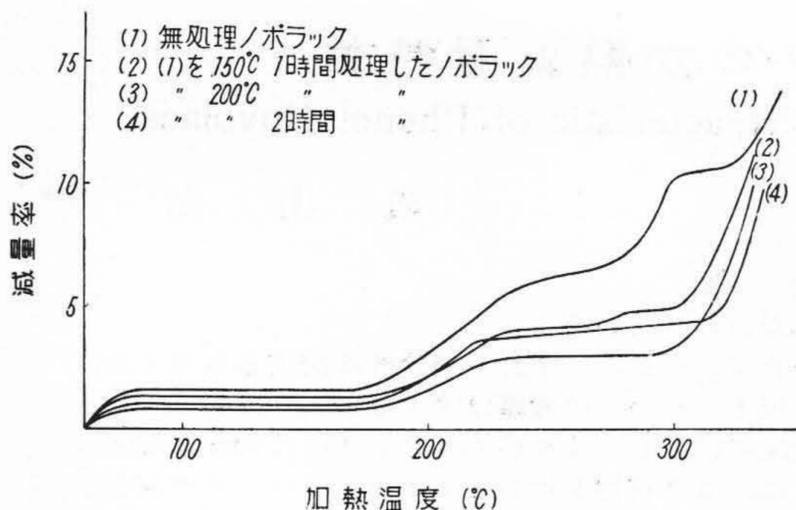
第1表 ノボラックの組成と軟化点
Table 1. Composition and Melting Point of Novolacs

試 番	No.1	No.2	No.3	No.4
P/F	1/0.6	1/0.8	1/1.0	1/1.2
軟化点(°C)	72	74	75	75

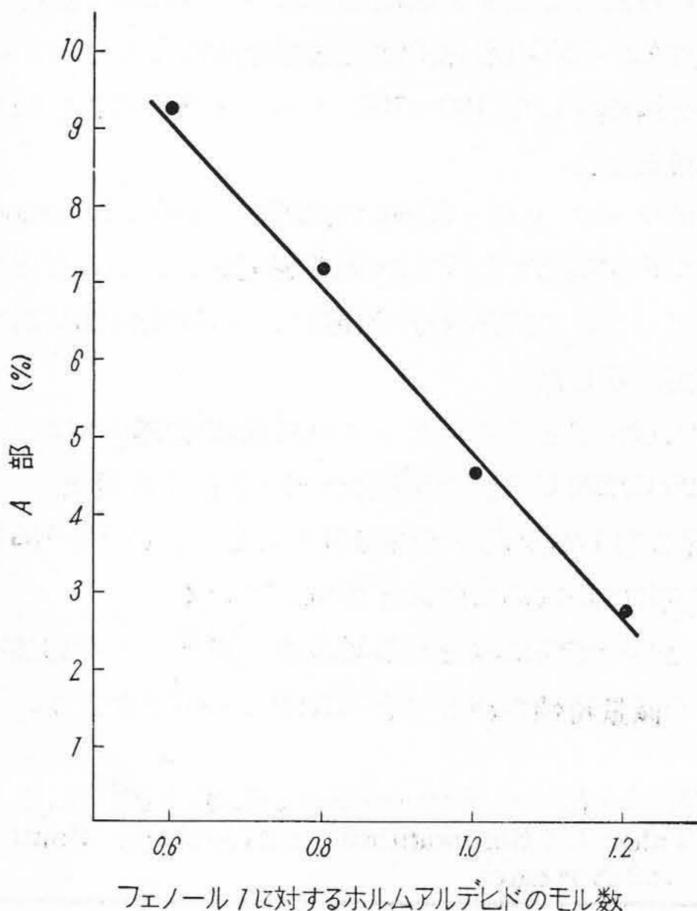
(注) Pはフェノール、Fはホルムアルデヒドの略称でP/Fはそのモル比をあらわす。



第1図 ノボラックの加熱減量率
Fig. 1. Decreased Weight % of Novolac



第 2 図 井内の求めたノボラックの加熱減量率
Fig. 2. Decreased Weight % of Novolac by Iuchi



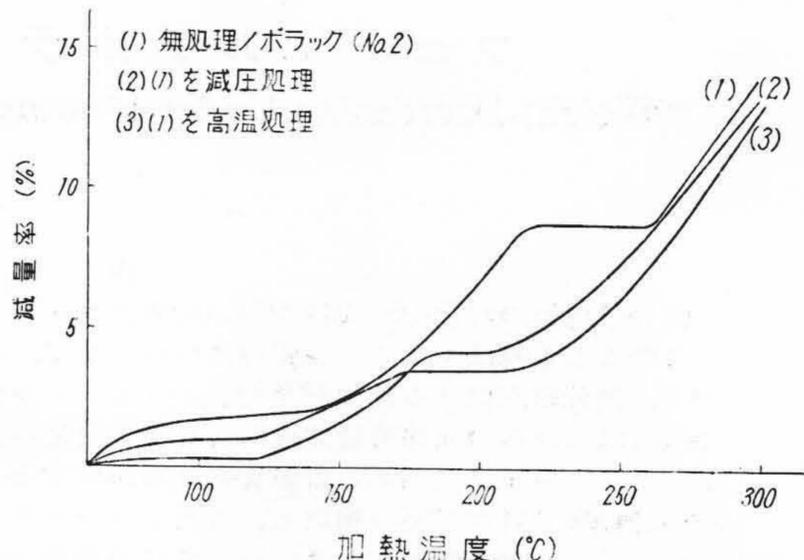
第 3 図 ノボラック組成と A 部との関係
Fig. 3. A (%) Vs Composition of Novolac

この二つの安定点の間にある加熱減量率 (A と仮称する) は第 3 図に示すようにノボラックの合成に用いるホルムアルデヒドのモル数とほぼ比例関係にあり、A 部はフェノールに対するホルムアルデヒドモル数の低減につれて増大している。

第 4 図は No. 2 ノボラックに第 2 表に示す高温および減圧処理 (いずれの処理温度もフェノールの沸騰点に相当する) をほどこし第 1 図と同一の方法で求めた加熱減量率であつて、図に示すごとく各処理によつて加熱減量曲線中の A 部はいずれも未処理品にくらべて低減し、第 2 図に示す井内と同結果を示している。

これらの現象から筆者は A 部分がノボラックに含まれる未反応フェノールと関連あるものと考え以下の実験をこころみた。

フェノール 1 M に対しホルムアルデヒド 0.8 M の割



第 4 図 無処理および処理ノボラックの加熱減量率
Fig. 4. Decreased Weight % Vs Novolac (Non-treated and Treated)

第 2 表 処理条件
Table 2. Conditioning

項目	処理	高温処理	減圧処理
圧力 (mm/gH)		常 圧	10 ~ 15
温度 (°C)		180~190	60 ~ 80
時間 (h)		3	80

合で合成した初期縮合物を水蒸気蒸溜し、未反応フェノールの検出ができなくなるまでこの操作をおこなつた後 (留出液についてのフェノールの検出は塩化第 2 鉄溶液による)、濃縮してえられる軟化点約 75°C のノボラック (いわゆる精製ノボラック) と、これを 100~120°C に加熱熔融して 3, 5, 6% のフェノールを添加混合したノボラックとを微粉碎し 100~150 メッシュの粉末としたものを第 1 図と同一方法で加熱しその減量を求めて第 5 図に示した。

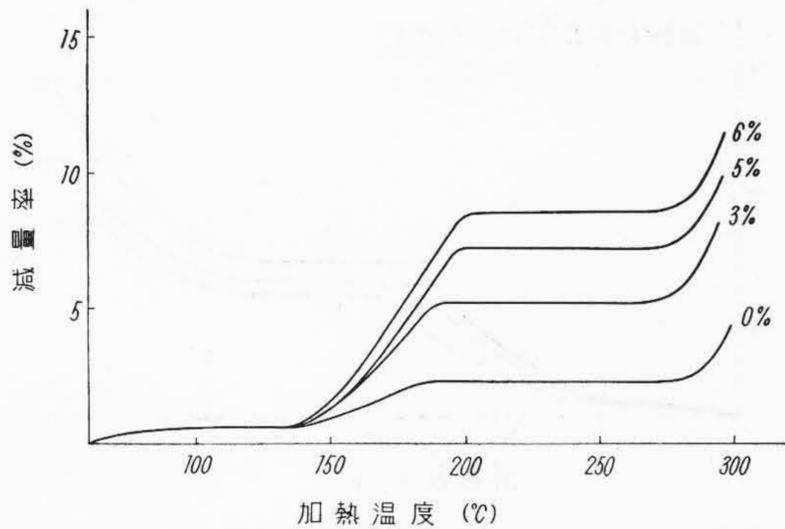
図に示す減量曲線は添加フェノール量の増加につれていわゆる A 部の増加がみられるのみで、そのほかの点ではフェノールを添加しないノボラックの減量曲線とことなるところはみられない。

また A 部の増量は第 6 図に示すように添加フェノール量とほぼ同一であり、これより添加フェノールは 100°C 以上の温度で発散の傾向を示していることがわかる。

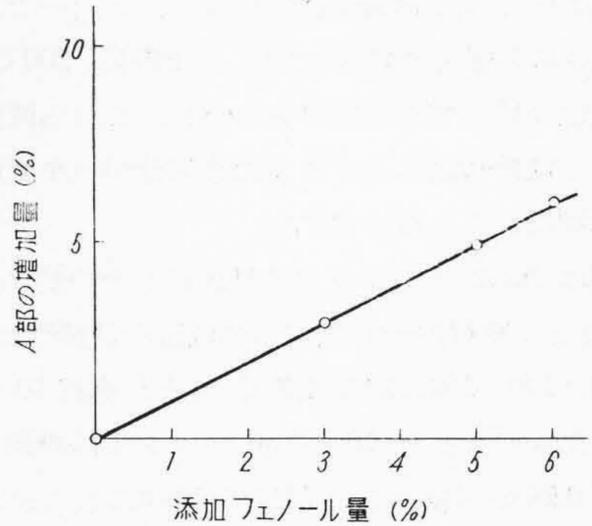
第 7 図は精製ノボラックにもつとも簡単なフェノール誘導体とみられる 0-オキシベンジルアルコールを添加したものの加熱減量曲線であつて、その減量率は第 5 図に示す未添加ノボラックの場合とほぼ同一でありいわゆる A 部の増量はほとんどみられない。

この実験に用いたノボラックは未反応フェノールを実験条件の範囲内でのぞいたノボラックであつて、図にみられるように A 部はきわめてすくない。

これらの結果を総括してノボラックの加熱減量曲線に含まれる A 部はいわゆる未反応フェノールの発散部分と



第5図 ノボラック～フェノールの加熱減量率
Fig. 5. Decreased Weight % of Novolac~Phenol



第6図 添加フェノール量とA部との関係
Fig. 6. A (%) Vs Added Phenol (%)

みなすことができよう。

一般にフェノールは融点が 40°C であり、その沸点は 180°C であつて、これを単独で加熱するときには第8図に示すように、その融点に相当する 40°C で加熱減量があらわれおおよそ 80°C という比較的低温で全量が発散している。

このフェノールがノボラックに吸着するときはいわゆるA部分で発散するからおおよそ 100°C 以上で加熱減量があられることになる。

この関係をわかりやすくするため第5図より求めた吸着フェノールの発散率を第8図に併記した。この発散率は第5図に示す吸着ノボラック（フェノールを5%添加したノボラック）と未吸着ノボラックとのいわゆるA部分の差を添加フェノール量で除して求めたものであつて、これよりフェノールがノボラック中に混在するときは加熱にともなう発散がいちじるしく抑制される傾向にある。

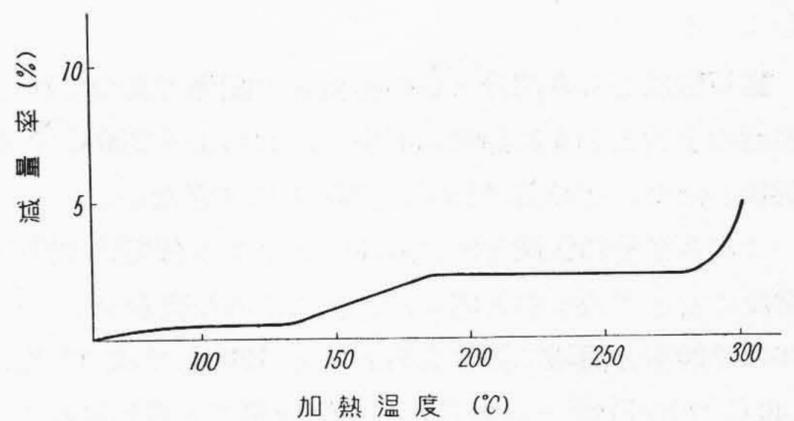
この現象はいわゆるノボラックを構成するフェノール誘導体の極性度にもとづくものと考えられるから、ノボラックの硬化にともなつてその極性度力がうしなわれれば、未反応フェノール類の発散も容易とならう。

これらの結果より第1図、第2図のA部が未反応フェノールの減量をあらわすものとして、こころみに第3図に示す P/F, 1/0.8 の割合で合成したノボラックのA部いわゆる未反応フェノール量を求めると、その値はおおよそ7%となりさきに Guzzetti など⁽⁴⁾が求めた未反応フェノール量とほぼ同一の値であつた。

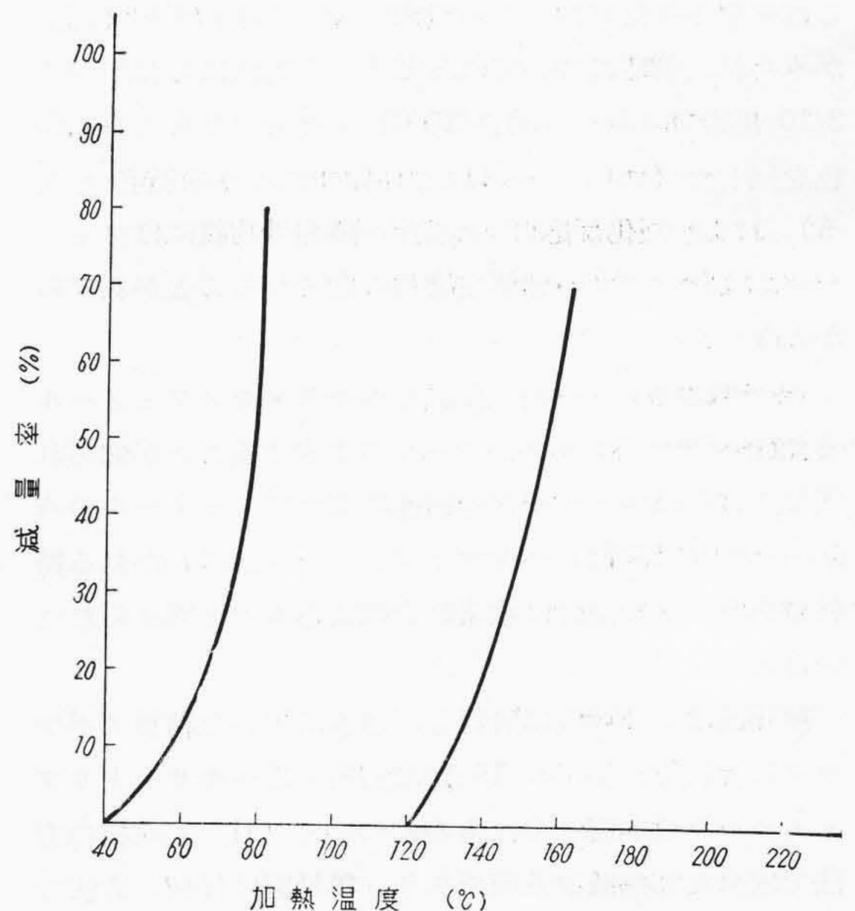
〔III〕 ノボラック～ヘキサ混合粉の加熱減量特性

さきに示した No.2 ノボラックを微粉碎し、これに 5, 10, 15%のヘキサをそれぞれ添加混合し〔II〕と同一方法で加熱し、その減量を求めて第9図に示した。

図に示す加熱減量曲線からヘキサを添加してノボラッ



第7図 ノボラック～O. オキシベンジルアルコールの加熱減量率
Fig. 7. Decreased Weight % of Novolac~O. Oxy~Benzylalcohol



第8図 フェノールおよびノボラックに吸着したフェノールの加熱減量率
Fig. 8. Decreased Weight % of Phenol and Absorbed Phenol

クを硬化させても加熱減量曲線はほとんど同一であつていずれもさきに求めた結果と同じく 100°C, 200°C 近くで一時減量の停止する現象があらわれ、これら減量曲線の差としては第10図に示すようにA部分がヘキサ添加量とともに漸増しているにすぎない。

第11図は No.2 ノボラックを微粉碎しその約2gとヘキサ0.2gとを精秤混合したものの全量を試験管にとり、120, 130, 140, 160, 200, 230°C でそれぞれ10分加熱硬化させたもの1gを100~150メッシュに粉碎し、その0.15~0.16gを精秤し、〔II〕と同様にして求めた加熱減量曲線であつて、これら減量曲線についてはさきに求めた第9図と同様いずれも同一の傾向を示しているが硬化処理温度の上昇につれてA部分はいちじるしく低減している。

第12図はこのA部分と処理温度との関係であつて硬化温度の上昇とともに急激に減少し、おおよそ200°Cで最低値となり、その値はわずか0.3%にすぎない。

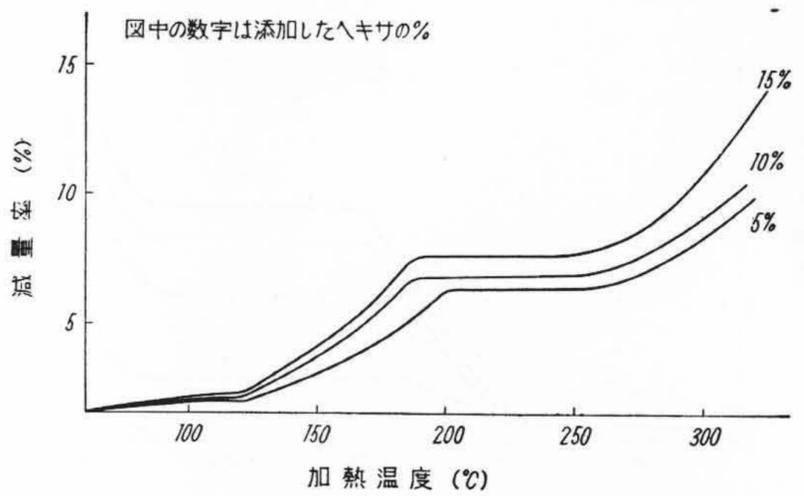
このA部分の低減を硬化処理にともなう揮発性物質の発散にもとづくものと考え、さきに求めた吸着フェノールの発散率と同様に書きあらわすと120°Cでは42%、140°Cでは71%といちじるしい発散率であらわされる。

なお硬化処理を行うさい亜硝酸ソーダによるP-ニトロアニリンのジアゾ化合物を含浸させた試験紙および湿润状態のリトマス試験紙を試験管内壁に吊し、揮発性物質にふれさせてその呈色変化を求めた。硬化処理終了後これらを取りだしたところ後者についてはわずかな青変がみられ、前者については既知⁽¹⁰⁾の方法にしたがつて2/10規定アルコール溶性KOHを吹付けたところ赤紫色を呈した。(フェノールはこの操作により赤紫色となる)これより硬化反応にともなう揮発性物質にはフェノールおよびヘキサの分解生成物の含まれることがあきらかとなつた。

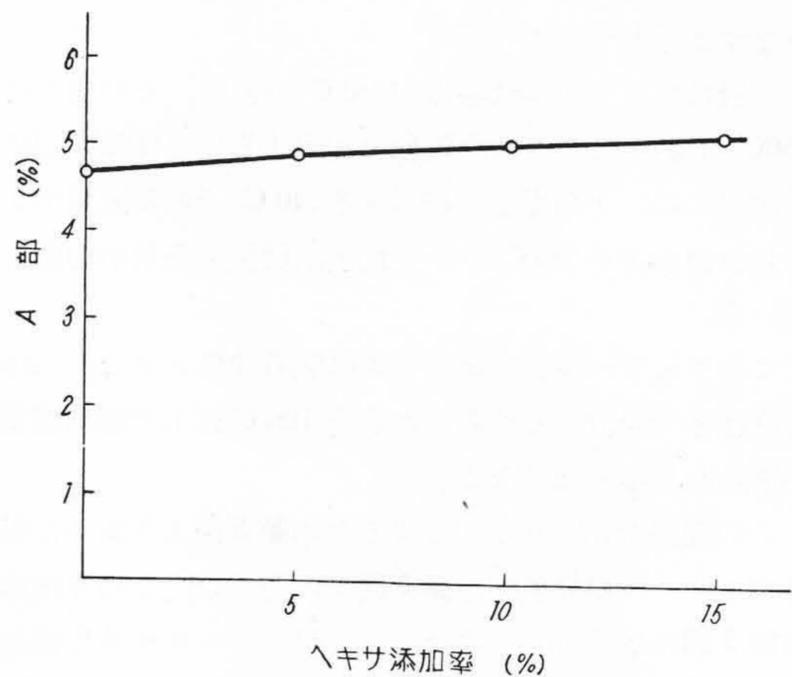
ヘキサはフェノールと反応しヘキサ・モノフェノールまたはヘキサ・トリフェノールの生成することが知られ⁽¹¹⁾、これらはエーテルとの振盪によつてフェノールのみがエーテルに移行しヘキサとフェノールとにわかれる特性があり、その結合は水素結合によるものと考えられている。

第13図はこの特性に着目し、さきに用いた精製ノボラックにそれぞれ5, 8, 15%に相当するヘキサ・トリフェノールを添加混合したものについて〔II〕と同様の方法で求めた加熱減量曲線であり、第15図は同様の方法で求めたヘキサおよびヘキサ・トリフェノールの加熱減量を示したものである。

第13図に示す減量曲線は第5図と同じく、いずれもA部の増量がみられ、その増加量は第15図に示すごとく添

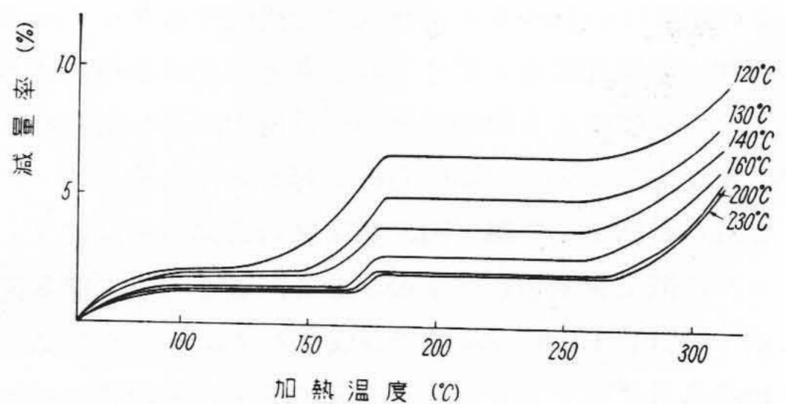


第9図 ノボラック~ヘキサの加熱減量率
Fig. 9. Decreased Weight % of Novolac~Hexa



第10図 ノボラック~ヘキサのA部とヘキサ添加率の関係

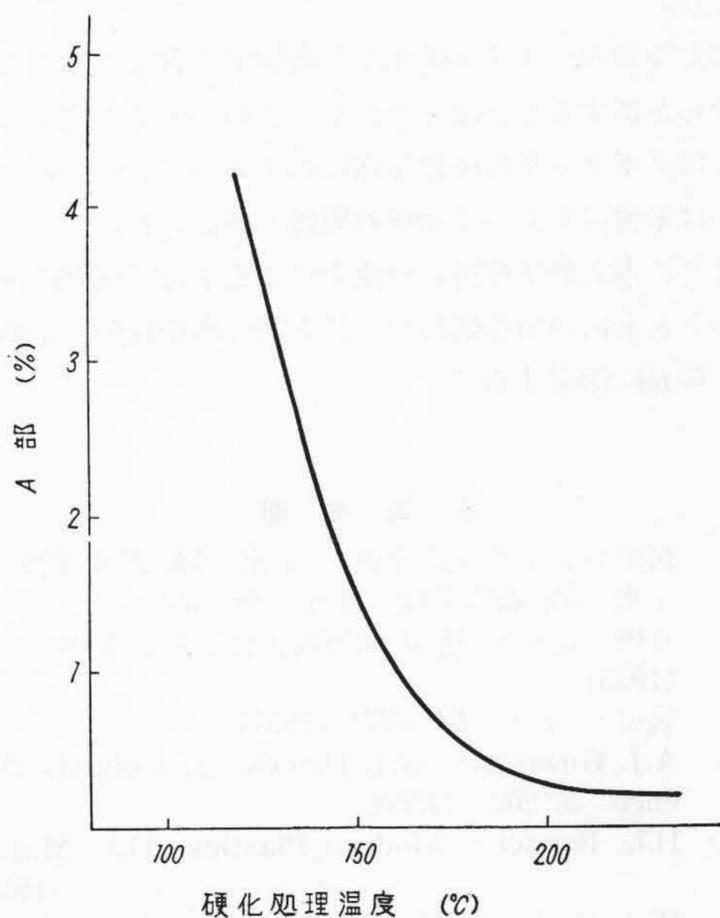
Fig. 10. A (%) of Novolac~Hexa Vs Added Hexa (%)



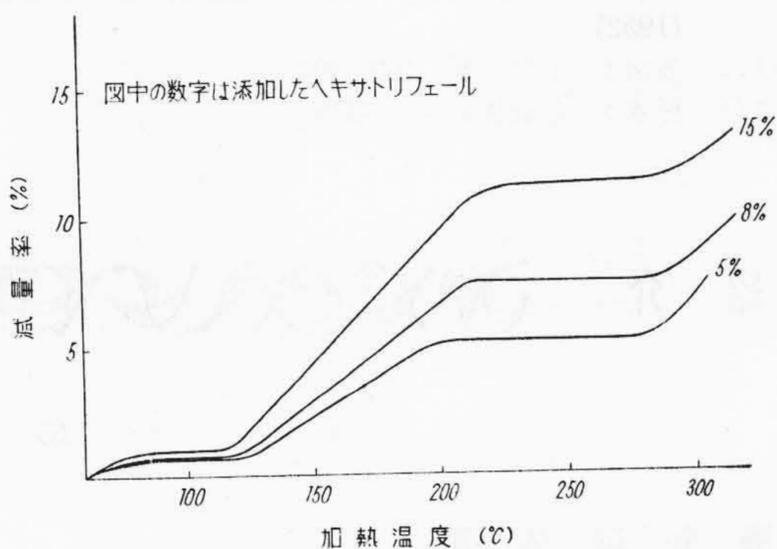
第11図 硬化した樹脂の加熱減量率
Fig. 11. Decreased Weight % of Cured Resin

加したヘキサ・トリフェノールの分解にともなうフェノール量とほぼ同一であつて、これよりフェノールは硬化のさい直接には硬化反応に関係することなく、発散の傾向を示しているものといえる。

Bender⁽⁵⁾ はノボラックを構成するフェノール誘導体とヘキサとの硬化反応を加熱板硬化法を用いて検討し、



第12図 硬化処理温度とA部との関係
Fig. 12. A (%) Vs Hardening Temperature

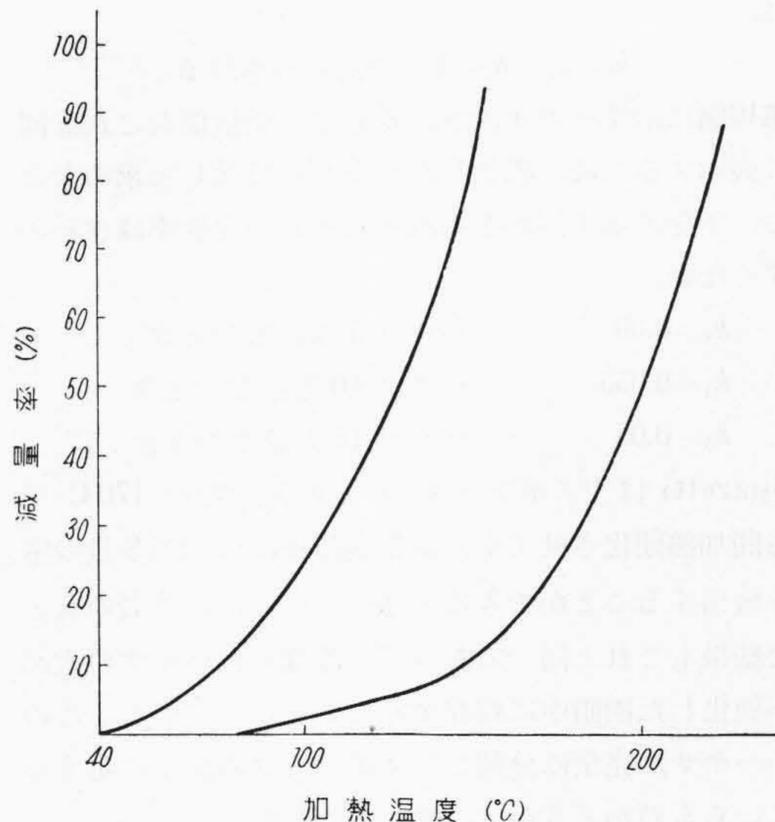


第13図 ノボラック～ヘキサ・トリフェノールの加熱減量率
Fig. 13. Decreased Weight % of Novolac～Hexa-Triphenol

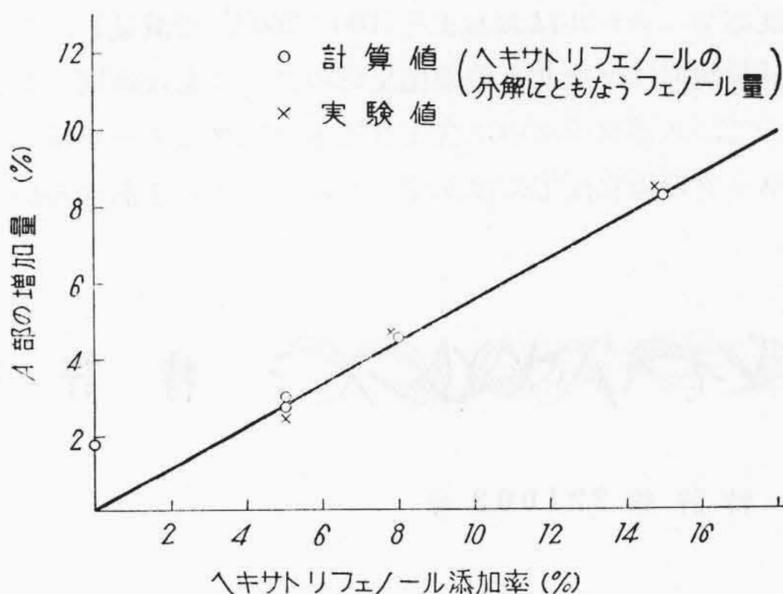
いずれの誘導体 (フェノール核数1～6の13種) についてもその硬化速度がフェノールにくらべて早いことをみいだしている。

また杉本⁽¹²⁾ は加圧することなくヘキサ・トリフェノールを加熱するときは硬化することなく昇華発散すると述べ、第14図はこれと同様の結果を示している。(加圧時または密閉容器内では硬化する)

筆者の求めた実験の結果およびこれらの知見をもととして第8図にみられるA部はその大部分がノボラックに含まれる未反応フェノールであり、ヘキサの添加にと



第14図 ヘキサおよびヘキサ・トリフェノールの加熱減量率
Fig. 14. Decreased Weight % of Hexa and Hexa-Triphenol



第15図 添加ヘキサ・トリフェノール量とA部との関係
Fig. 15. A (%) Vs Added Hexa-Triphenol

なり増量部がいわゆるその分解にともなう発散部に相当するものと考えた。

したがってノボラックに含まれる未反応フェノールはノボラックの硬化反応には直接関係しにくい傾向にあるものということができ、さきに野田⁽⁷⁾が成型品のアセトン抽出量より推定した事実をほぼ定量的に説明することができた。

なおこの未反応フェノールは第12図に示すごとく、硬化のさいは未硬化のノボラックに比していちじるしく発散しやすい傾向を示している。

いま第14図に示すヘキサおよびヘキサ・トリフェノールの発散率を k_1 , k_2 とし、その全量が発散するとす

れば、

$k_1=1, k_2=1$ であらわされる。

第10図に示すヘキサ添加にもとづく増量部をこれと同様に表示するため、添加したヘキサ量で除して求めたところ、下記に示す値がえられそれぞれの発散率はきわめてすくない。

- $k_3=0.09$ ヘキサ 5% 添加のとき
- $k_4=0.055$ ヘキサ 10% 添加のとき
- $k_5=0.05$ ヘキサ 15% 添加のとき

Guzzetti は⁽⁴⁾ノボラック〜ヘキサ混合粉を 170°C で 8 時間加熱硬化させても、硬化樹脂中には相当多量の窒素を検出することができると述べているが、筆者のもめた結果もこれと同一であつて、添加したヘキサの大部分が硬化した樹脂中に残存することを示している。このさいヘキサが完全に分解してノボラックの硬化にあずかっているものかどうかは、はつきりしない。

[IV] 結 言

フェノールノボラックの加熱減量特性を組成との関係において種々検討し、これよりノボラック中に含まれる未反応フェノールはおおよそ 100~200°C で減量し、この減量傾向はヘキサとの硬化反応のさいにもほぼ同一であつて、ノボラック中に含まれる未反応フェノールはノボラックの硬化反応にはあずかりにくいことをあきらか

にした。

また多量のヘキサが硬化した樹脂中に含まれることもあきらかにすることはできたが、このヘキサが完全に分解してノボラックの硬化反応にあずかっているものかどうかは未検討であつて今後の問題と考えられる。

終りに本実験は横野君の協力によるもので同君に深謝するとともに御指導賜つた日立製作所絶縁物工場鶴田副工場長に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 鶴田および共同研究者：工化 54, 524, 525, 工化 55, 397, 724; 工化 57, 408
- (2) 井内 松田：第 3 回熱硬化性樹脂講演会に発表 (1953)
- (3) 鶴田：工化 54, 577 (1951)
- (4) A.J. Guzzetti: G.J. Dienes. J. Colloid. Science 5, 202 (1950)
- (5) H.L. Bender: Modern Plastics 115 Mar. (1954)
- (6) W.J. Burke, M.J. Kolbezen: J. Am. Chem. Soc. 78, 805 (1956)
- (7) 野田：高化 8, 501 (1951)
- (8) 上中, 直川：高化 13, 131 (1956)
- (9) 横山：高化 12, 122 (1955)
- (10) G.H. Freeman: J. Am. chem. Soc., 74. 6257 (1952)
- (11) 多田：工化 53, 163, 404
- (12) 杉本：合成樹脂と可塑物



特 許 の 紹 介



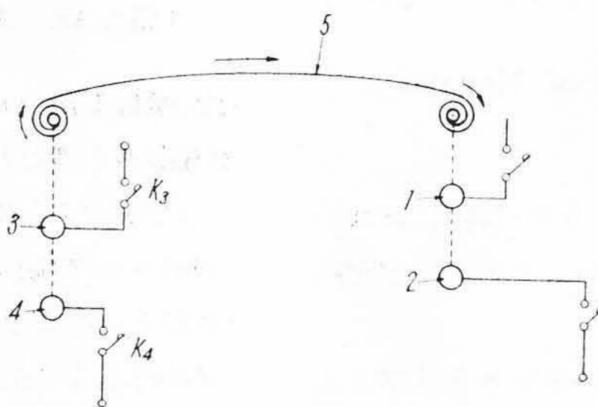
特 許 第 221003 号

西 一 郎

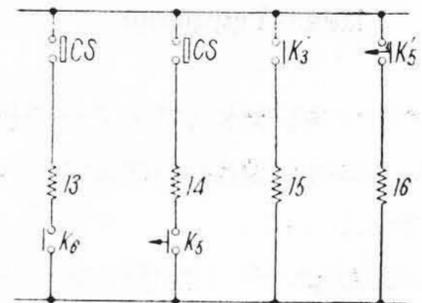
条 材 卷 取 電 動 機 制 御 装 置

この発明は条材巻取機械の電動機制御において機械を停止するにあたり条材に停止張力をあたえて停止せしめる場合の安全制御に関するものである。

駆動電動機 1 と被動電動機 3 とが条材 5 によつて連結され平常運転方向は矢示のごとくであるときこれを停止に導びくにあつてつぎのごときシーケンスにしたがうことを特徴とするものである。すなわち、まづ駆動電動機 1 を停止させ、つぎに電磁制動機 2 を締める。これと関連をもつて被動電動機 3 を図の矢印と反対方向に駆動せしめうるようさきに電磁制動機 4 をゆるめる。電動機 3 の駆動により条材 5 は張る。(1 は 2 によつて制止されている) するとその後



第 1 図



第 2 図

4 の附勢を断つてブレーキを締め、つづいて電動機 3 への給電を断つてこれを停止せしめる。この発明は以上の作用を一定のシーケンスにしたがつて連続的に適當の間をおきながら行う。(宮崎)