

# ヒタフランの特性と応用

## Some of the Properties of "Hitafuran" and its Applications

高野 憲 三\* 岩波 真 一\*

### 内 容 梗 概

日立製作所ではフルフリルアルコール樹脂を“ヒタフラン”という商品名をつけて量産している。この樹脂は耐酸、耐アルカリ性にすぐれているが、我国ではまだこの樹脂に対する認識が少いため特性を生かした利用面が少い。

本報ではヒタフランの化学構造、樹脂の特性、および応用面について筆者らの経験をもとにして述べた。

### 〔I〕 緒 言

フラン樹脂の特長は耐薬品性のすぐれている点にある。

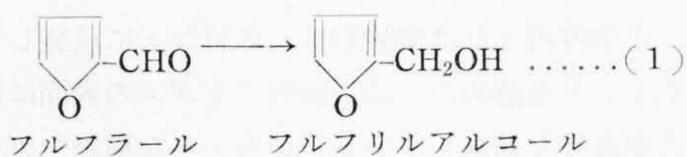
この樹脂を最初を作り、その応用を考えたのは Quaker Oats Co. の Miner 氏と Trickey 氏<sup>(1)</sup>で、いまから約30年ばかり前のことである。アメリカにおいてこの樹脂が煉瓦やタイルのセメントとして実用化されたのは、それより少しおくれた第二次大戦の始る頃で、それから約10年間に於けるフラン樹脂の進展は注目し得る。

日立製作所は終戦直後、フェノールフルフラル樹脂の研究が動機となつて、フラン樹脂の研究をとりあげ、この樹脂に“ヒタフラン”という商品名をつけて工業生産を開始し、その用途の開拓につとめてきた<sup>(2)</sup>。

我国ではまだこの樹脂の認識が少いように思われるので、以下筆者らの実験をもととしてその特性と応用の若干を述べたいと思う。

### 〔II〕 フラン樹脂の化学

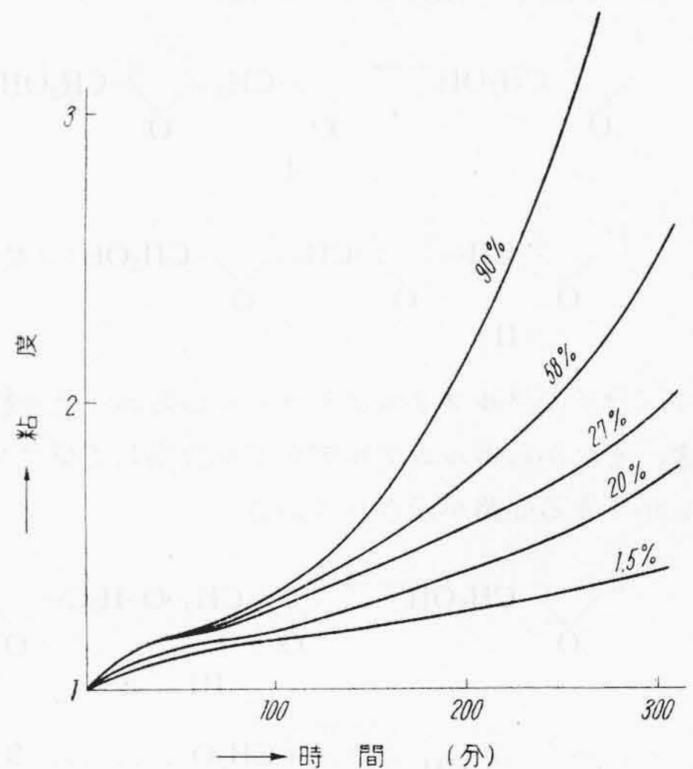
フラン樹脂の主原料であるフルフリルアルコールはフルフラルから、カニツアロ反応または接触水素添加法により合成される。



沸点 170°C、比重 (d<sub>4</sub><sup>20</sup>) 1.1285 の透明液体で、これに酸を加えると発熱して樹脂化する。縮合度が増すにつれ、黄褐色から黒褐色の樹脂ができる。適量の酸および反応条件を選べば、黄褐色の初期縮合物がえられる。このものはフェノール樹脂の初期縮合物に似ているが、ベンゼンに可溶な点がフェノール樹脂と異なる。

初期縮合物はかなり安定であるが、150°C 前後に加熱すると硬化する。熱硬化はフェノール樹脂と異り、内部

\* 日立製作所日立研究所



第1図 通気ガス中の酸素量と粘度変化  
Fig. 1. Viscosity Increase of Hitafuran after Passing Oxygen Stream at 150°C

まで硬化しがたく、空気に接触した部分だけが硬化する。筆者らは初期縮合物を 150°C に加熱しつつ酸素～窒素の混合気体を毎分 10cc の速度を通じ、縮合物の粘度上昇を測定したが、その結果を第1図に示す。すなわち粘度の上昇速度と気体の酸素量との間には定量的な関係のあることがわかる。酸素量が 70% 以上になると樹脂は比較的速かにゲル化し、硬化には酸素が必要なことを示している。

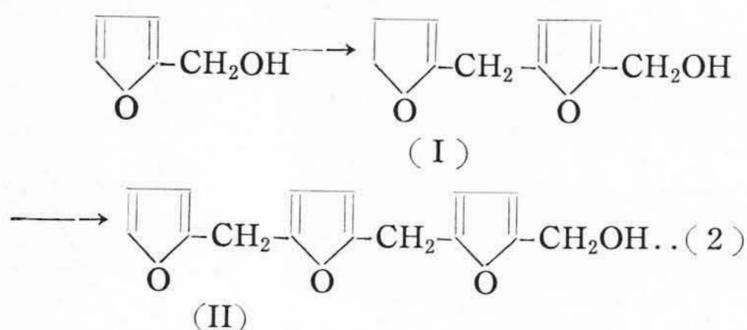
比較的緩和な条件で硬化させるにはフルフリルアルコールとホルムアルデヒドとの共縮合樹脂が適している。第1表(次頁参照)にその共縮合物に無水マレイン酸を加え、100°C で乾燥した皮膜の電氣的性質および内部硬化性を示した。

初期縮合物に多量の酸を加えると、常温で全体が固化する。“樹脂セメント”、“キャストング”、と呼ばれる

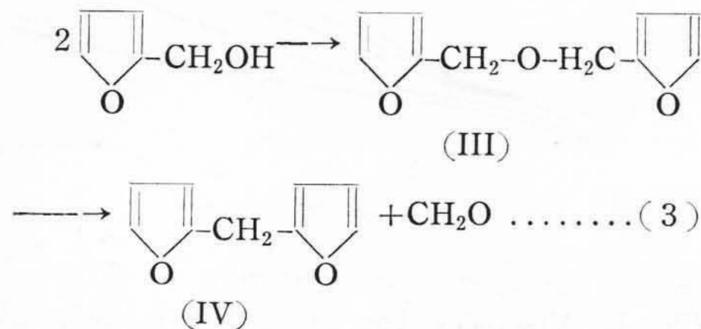
フラン樹脂の用法の原理である。

フラン樹脂の特性はなんといつても耐薬品性にある。ことに耐酸、耐アルカリ性にすぐれ、フェノール樹脂やポリエステル樹脂のごときは問題にならない。したがって耐薬品性を考えないフラン樹脂の応用はあまり意味がないといつてよいであろう。

さてこのような特性を持つフラン樹脂の化学構造はどうか。歴史の長いフェノール樹脂でも、なかなか解決しないのであるから、注目されはじめたばかりのフラン樹脂に不明の点が多いのは当然である。Dunlop, Peters 両氏<sup>(3)</sup>の著書によれば、フルフリルアルコールがつぎのように順次長鎖状に縮合してゆく経路



とまず二分子のフルフリルアルコールからエーテル結合ができ、それからホルムアルデヒドを放出してジフルリメタンができる経路が示されている。



(2) の反応は主として初期の縮合反応において起り、(3) の反応は加熱硬化のさい起るのではないかと思われる。

実際に初期縮合物から2-オキシメチル-5-フルフリルフラン (I), 2-オキシメチル-5-(5'-フルフリル)-フルフリルフラン (II), ジフルフリルエーテル (III), ジフルリメタン (IV)<sup>(4)(5)</sup> 等の化合物が分離されているが、筆者らの実験では III, IV 化合物の生成量は極めて少い。また III 化合物を無触媒または酸触媒下で硬化させた結果では (3) 式の反応の起ることを確認した。無触媒下では放出するホルムアルデヒドの量が多く、反応系は樹脂化しない。酸触媒下ではホルムアルデヒドの放出量が少く、反応系は固化することを認めた。一旦放出されたホルムアルデヒドが再び反応し、樹脂の硬化に関与するらしいことが推察されている。その他注目すべき現象はいろいろ発見されているが、すべて断片的なものに止まり、これらを総括して体系立てるまでにはなおしばらく時間がかかることと思う。

第1表 フルフリルアルコールホルムアルデヒド樹脂の特性

Table 1. Properties of Furfuryl Alcohol Formaldehyde Resin

無水マレイン酸の添加量 (%)	乾燥時間 (min)	破壊電圧 (kV/0.1mm)	絶縁抵抗 (Ω cm)	内部硬化性
0.3	—	11.3	2.8×10 <sup>14</sup>	なし
0.5	120—	10.8	6.9×10 <sup>14</sup>	あり
1	80	12.2	6.8×10 <sup>14</sup>	あり
2	60	11.8	2.7×10 <sup>15</sup>	あり
4	30	11.1	2.8×10 <sup>15</sup>	あり

第2表 各種樹脂の耐薬品性  
Table 2. Chemical Properties of Various Resins

試薬 処理時間 供試樹脂 (h)	塩酸	硫酸	食塩	アンモニア	苛性ソーダ
	35%, 50°C	40%, 50°C	10%, 50°C	28%, 常温	10%, 50°C
72	72	72	72	72	5
ヒタフラン 302	○	○	○	○	○
フェノール樹脂	○	○	○	○	×
ポリエステル樹脂	×	×	○	×	×
珪素樹脂	△	△	○	○	○

(注) ○: 変化なし △: 少し変質する  
×: 溶解する

【III】 ヒタフランの特性とその応用

日立製作所では塗料 (ヒタフラン30号, 302号), 接着剤 (AP-51), セメント用樹脂 (ヒタフラン303) を製造している。それらの応用を筆者らの経験をもとにして述べる。

(1) 塗料 (ヒタフラン30号, 302号)

ヒタフランを塗装する際、常温硬化が望ましいときは硬化剤として酸を加える。酸を加えない場合および酸を加えても塩基性材料に塗装するには高温で焼付ける必要がある。筆者らは耐薬品性を必要とするバッテリーケース、化学容器または実験器具、木材などに塗装して著効のあることを認めた。最近国内でもゴムの表面に塗装して耐薬品性を補強している。いろいろな樹脂をガラスクロスに焼付けた皮膜について耐薬品試験を行つた結果を第2表に示す。

このようにヒタフランの皮膜は、酸、アルカリに対しては強いが、硝酸、クロム酸、アニリン、臭素などには弱い。このことは実際応用に当つて注意すべきことと思われる。

ヒタフランは電気絶縁材料としても使用される。ポリビニルホルマールにヒタフランを加えて焼付けたビニルホルマール電線の特許<sup>(6)</sup>があるが、この電線は耐溶剤

第3表 ヒタフランの電気的性能  
Table 3. Electric Properties of Hitafuran

項目		ヒタフラン30号	ヒタフラン0号
乾燥時間 (min)	{130°C {170°C	70 10	60 5
固有抵抗 (Ωcm)	{常態 {浸水	7.2×10 <sup>15</sup> 3.2×10 <sup>12</sup>	1.7×10 <sup>15</sup> 1.5×10 <sup>13</sup>
破壊電圧 (kV/0.1m)	{常態 {浸水	11.8 6.5	9.0 4.3
耐油性 (105°C 48時間)		異常なし	異常なし
耐溶剤性		異常なし	異常なし
屈曲性		7φ OK	10φ OK

第4表 AP-51の接着力  
Table 4. Adhesion Strength Data of AP-51

被接着剤質	接着条件	接着力	備考
鉄と鉄	150°C, 5分圧着	11,000 lb/in	剥離
鉄とフェノール樹脂積層板	150°C, 5分圧着	5,200 lb/in <sup>2</sup>	剪断, 積層板破壊
鉄とフェノール樹脂積層板	常温, 無荷重	6,800 lb/in <sup>2</sup>	剪断, 積層板破壊
鉄とゴム	常温, ゴムの表面処理を行う	—	
木材とフェノール樹脂積層板	常温, 圧着	5,100 lb/in <sup>2</sup>	剪断, 木材又は積層板破壊

性, 耐磨耗性, 耐熱性にすぐれている。参考のためヒタフランの電気的性能を測定した結果を第3表に示す。

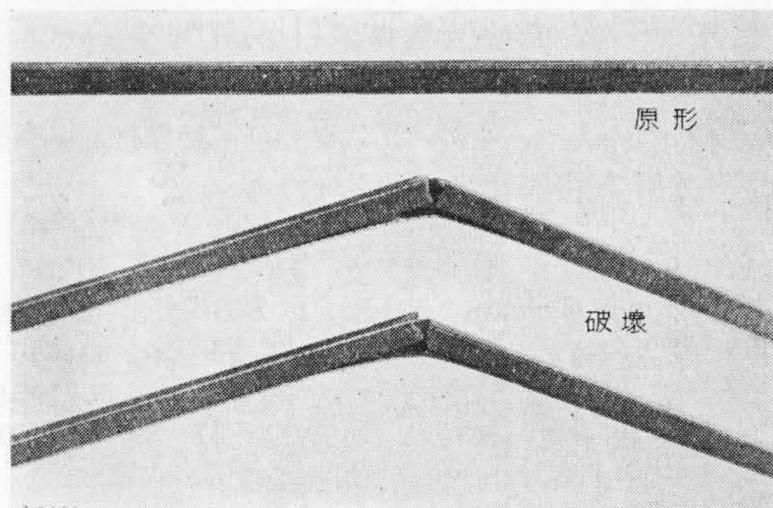
(2) 接着剤 (AP-51)

接着剤への応用については, Simonds 氏<sup>(7)</sup> Delmonte 氏<sup>(8)</sup>らの詳しい著書がある。この接着剤は長期間の貯蔵に耐え, 酸を加えると容易に硬化し, 溶剤なしでも使用できることが特長である。常温硬化剤としてはパラトルオールスルホン酸<sup>(4)</sup>がすぐれている。筆者らの実験ではフェノール樹脂積層板, 木材などの接着にはヒタフラン単独でもよいが, 金属の接着には他の樹脂との混用が望ましい。日立製作所の AP-51 はこの系統の接着剤で金属同志, 金属と他物質, たとえば, 碍子, 樹脂積層板, ゴム, フェルト, 木材などの接着に使用されている。第4表に接着力の一例を示す。

第2図はフェノール樹脂積層板の両面に銅板をAP-51で接着したのち切断した試片に荷重をかけ銅板および積層板を破壊した状態を示してある。

(3) 樹脂セメント (ヒタフラン 303号)

ヒタフランに酸触媒および充填剤 (アスベスト, カーボン, シリカなど)を加えて硬化させたものの物理的特性はフェノール樹脂セメントとほとんど変りないが, 耐アルカリ性は著しくすぐれている。アメリカでは耐薬品性を必要とする化学装置, 化学工場に多量に使用されている。我国においても耐薬品性の化学装置に使用されはじめた。この方面における将来の発展が期待される。参



第2図 フェノール樹脂積層板と銅板の接着  
Fig. 2. Bonding of Laminated Phenolics and Cu Plate with AP-51

第5表 樹脂セメントの耐酸, 耐アルカリ試験  
Table 5. Acid and Alkali-proof Test of Resin Cement

試薬濃度	試験温度 (°C)	処理時間 (h)	減量 (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27%	100	300	2.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50%	120	300	2.9
NaOH 20%	85	150	7.2

(注) 充填剤は焼カオリン

考までに筆者らの行った樹脂セメントの耐酸, 耐アルカリ試験結果を第5表に示した。

(4) その他

フラン樹脂型造品の充填剤としてはアスベスト, カーボン, ガラス繊維などがもちいられる。型造品は耐薬品性で, 熱の絶縁体で熱衝撃に耐えるので, 化学, 冶金, 合成繊維工業方面に利用されている。日立製作所ではフェノール樹脂と混用し, 耐磨耗性の軸受, 歯車などを製造<sup>(9)</sup>している。またフラン樹脂は浸透性がよいので多孔質な物質たとえばカーボン, グラファイト製品, 木材, コンクリートなどの浸透剤に用いられ, 機械的強度, 耐薬品性を改善している。コンクリートに浸透させた場合には, 焼付けが必要になつてくる。

[IV] 結 言

以上, 不完全ではあるが“ヒタフラン”の化学構造, 特性と応用について解説した。

ヒタフランはフルフリルアルコールから合成され, 耐アルカリ性という点でフェノール樹脂やポリエステル樹脂よりはるかにすぐれている点興味深い。本文ではヒタフランの硬化法およびその特性を生かした応用を塗料, 接着剤, 樹脂セメントについて若干述べた。

今後ヒタフランの特性を生かした応用が多方面にわたつて進展することを切望する次第である。

終りに臨み終始御指導を賜った日立製作所日立研究所  
 所長三浦倫義博士，主任研究員鶴田四郎博士，および多  
 賀工場，宮本光平，磯野蕃諸氏ならびに絶縁物工場棚橋  
 作治，小野千冬両氏に深謝申し上げます。

## 参考文献

- (1) Miner, Trickey: U.S. (1 665 233) (1928)  
 (2) 鶴田，高野：プラスチック 5 No. 11 40 (1954)  
 鶴田，高野，福村：日立評論 32 397 (1950)  
 (3) Dunlop, Peters: "The Furan" (1953)  
 (4) 八浜，庄野：工化 55 260 (1952); 56 206 259 520 724 (1953) 57 861 (1954)  
 (5) 高野，岩波：日化 関東支部 関連学協会 秋季大会 No. 229 (1955-11)  
 (6) 鶴田，間瀬，高野，小林：日本特許 201462 213045  
 (7) Simonds: "The new plastics" (1945)  
 (8) Delmonte: "The technology of adhesives" (1949)  
 (9) 磯野，石田：日立評論 35 593 (1953)

## 製品紹介

## 日立 pH メータ

## Hitachi pH Meters

有機，無機を問わず絶縁物質の製造過程において pH  
 の測定，管理，調節の欠くべからざることは今更改めて  
 書き立てる必要もあるまいと思う。日立製作所では下記  
 2種類の pH メータを製造し諸方面の需要に応じてい  
 る。

## (1) 日立 EHP-1 型 pH メータ

本器は研究室，実験室用として特に精度と安定性に重  
 点を置いた設計で，ガラス電極の起電力を標準電池によ  
 って正確に校正された電位差計を用いて比較測定する零  
 位法でその仕様は下記の通りである。

## 仕様

pH 測定範囲 0—14 pH  
 最小目盛 0.05 pH  
 精度  $\pm 0.02$  pH  
 温度使用範囲  $0^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$



第1図 EHP-1 型 日立 pH メータ  
 Fig. 1. Type EHP-1 Hitachi pH Meter

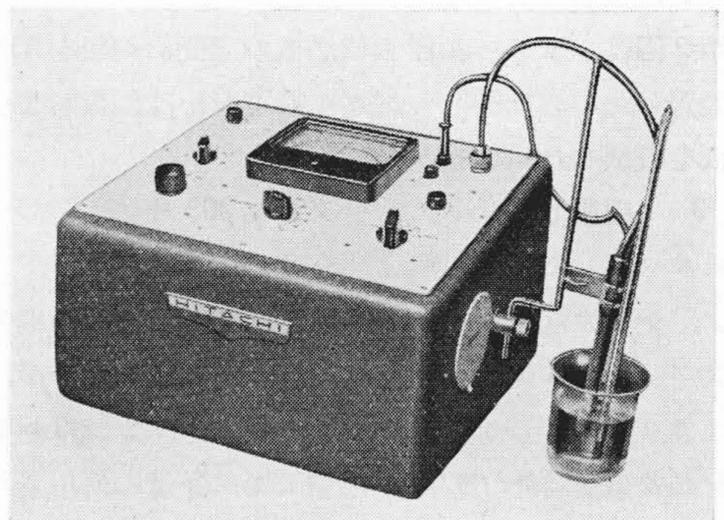
電源 12V, 5Ah 蓄電池  
 附属品 蓄電池—1, ガラス電極—1, 甘汞電極—1, 標準電池—1, 基準緩衝液  
 pH 4.01, 6.86

## (2) 日立 EHM-1 型 pH メータ

本器は一般型用でその用途は工場，研究室などあらゆる  
 方面の使用に適するもので，100V の電灯線より直接電  
 源をとり電子管式定電圧装置の自蔵によつて極めて安定  
 な測定が可能である。直読式であるので測定が迅速で操  
 作も非常に簡単にできる。

## 仕様

pH 測定範囲 0~14 pH  
 最小目盛 0.1 pH  
 精度 0.05 pH  
 温度調整範囲  $0\sim 100^{\circ}\text{C}$   
 電源 A.C. 100V 50~, 60~  
 附属品 ガラス電極—1, 甘汞電極—1,  
 基準緩衝液 pH 6.86, 4.01—各1本  
 温度計—1



第2図 EHM-1 型 日立 pH メータ  
 Fig. 2. Type EHM-1 Hitachi pH Meter