

速硬化性フェノール樹脂成形材料「CP-552B」

Rapid Cure Phenolic Molding Compound "CP-552 B"

渡部 良英*
Yoshiei Watabe鈴木 秀夫*
Hideo Suzuki森 義輔*
Yoshisuke Mori

要 旨

硬化性を向上させた速硬化性フェノール樹脂成形材料「CP-552B」は同級の従来からの成形材料の硬化時間を約1/2に短縮し、初期特性、電気的および機械的劣化特性にすぐれた性能を有するものである。

1. 緒 言

近年、熱硬化性樹脂成形材料の成形サイクルを向上させる検討がさかんに行なわれ、成形方法では圧縮成形、移送成形などの自動化、さらには射出成形へと進んできた。成形機械の進歩や成形作業能率の向上要望とともに材料の改良も行なわれてきたがその一つに、成形材料の硬化性を改良して、成形能率を向上する方法がある⁽¹⁾。ワイヤスプリング継電器に使用されるフェノール樹脂成形材料（以下、ワイヤモールド材と略す）を速硬化性にする研究が昭和39年から日本電信電話公社電気通信研究所を中心にして開始されたのを機会に、日立化成工業株式会社でも、速硬化性ワイヤモールド材の検討を開始した。材料の硬化速度の目標を筆者らは電気通信研究所がねらいとした⁽²⁾従来材の硬化時間を1/2程度に、成形サイクルを3/4程度に短縮することにおき検討をすすめた。ワイヤスプリング継電器はクロスバ自動交換機に使用されるもので、これに用いられる成形材料も高度な電気的、機械的特性が要求される。以下、成形材料の硬化性を向上させる方法、開発した速硬化性成形材料「CP-552B」の硬化特性、電気的、機械的劣化特性について従来のワイヤモールド材（以下、従来材と略す）と比較しながら述べる。

2. 速硬化性フェノール成形材料の開発

一般にフェノール樹脂の硬化反応速度を向上させる方法として、古くから硬化促進剤の検討が行なわれてきた。硬化促進剤としてアルカリ土類金属の酸化物および水酸化物（酸化マグネシウムや硝石灰など）が一般に用いられ、このほか酸化亜鉛（ZnO）、酸化バナジウム（V₂O₅）、二酸化マンガン（MnO₂）などが効果あるものとしてあげられる。これら硬化促進剤の硬化性を比較すると表1のようになる。

またサルチル酸や安息香酸などの有機酸も硬化促進剤として有効であるといわれている。しかしこれらの硬化促進剤は使用する樹脂の種類や成形材料の製造方法などによってもそれぞれの効果は異なり、成形材料の成形作業性、電気的、機械的性質にも影響するので、これらの点を考慮した総合的な面から最も良好な硬化促進剤をえらぶことが肝要である。

フェノール樹脂自体を速硬化性にすることも知られている。ノボラック樹脂はヘキサメチレンテトラミン（以下ヘキサミンと略す）のような硬化剤を加えて加熱することによって硬化する。Bender氏⁽³⁾⁽⁴⁾はノボラックの基本組成物であるジヒドロキシジフェニルメタンの3種類の異性体の160°Cでのゲルタイム（硬化反応が完了するまでの時間）を測定し、フェノールのOH基に対しオルト位置でメチレン結合したもの（図1の(1)）がヘキサミンでの硬化反応が最も早いことを示している（ただしヘキサミンは15%添加してある）。

表1 170°C 1分成形後のバーコル硬度*
(乾式法成形材料)** 硬化促進剤3.4%添加

硬 化 助 剤	バーコル 硬 度
な し	35
MgO	55
CaO	39
Ca(OH) ₂	50
ZnO	53
Zn(OH) ₂	48
V ₂ O ₅	48
MnO ₂	48

* 3.1 に後述する

** 2. に後述する ただし、成形品は 50φ×3 mm で成形方法はコンプレッション成形

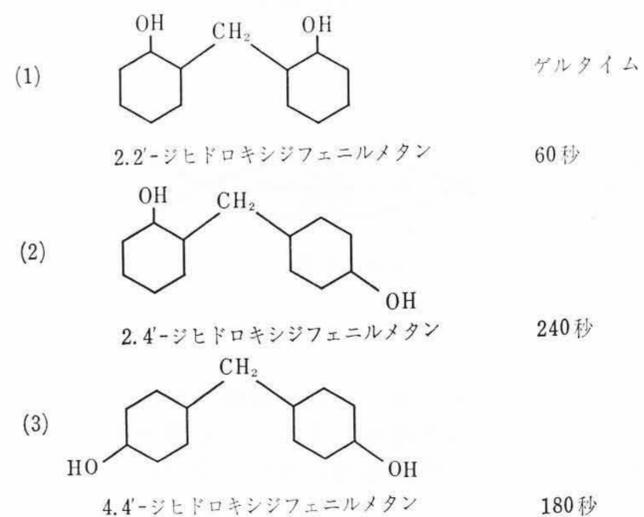


図1 ジヒドロキシジフェニルメタン類の硬化性

横山氏⁽⁵⁾もジヒドロキシジフェニルメタンに12%のヘキサミンを加え、130~160°Cに加熱したときのエタノール可溶分から、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタンが最も硬化性にすぐれているとしている。ノボラック中のオルトとパラ結合の比は反応物の割合のほか反応触媒、希釈剤、反応温度などの調節によっていろいろにかえることができる⁽⁶⁾。

このほか硬化性を向上させる方法として多官能基（高反応性核）を導入して反応性を高める方法、硬化剤であるヘキサミンの量をふやす方法などの項目があげられよう。多官能基を導入する方法としては、メラミン、シアヌール酸などを共縮合することが考えられ、ヘキサミンをふやす場合には普通の使用量より2~3PHR多い12~15PHR程度が良好である。ただしヘキサミンをふやすことは成形品中のアンモニア含有量をふやすことになり、特に電気通信機器用成形材料としては好ましい方法ではない。

以上の考え方に基づいて開発したのが速硬化性成形材料「CP-552B」である。

* 日立化成工業株式会社下館工場

3. CP-552Bの硬化性

3.1 硬化性の判定方法

硬化性を判定する方法としては、化学的方法として未反応物を抽出定量する方法、物理的方法として成形品の熱時のかたさを測定する方法などが考えられる。前者のうち、これまでに一般的に用いられてきた方法としては未反応遊離フェノール量を測定する方法⁽²⁾⁽⁷⁾、溶剤（たとえば、アセトン）抽出により未反応樹脂を抽出定量する方法などが考えられる。後者の方法としてはベンド試験⁽²⁾⁽⁷⁾、パーコル硬度を測定する方法⁽²⁾⁽⁷⁾などが考えられる。そのほか、高化式フローテスタによる方法⁽²⁾⁽⁷⁾、超音波減衰曲線による方法⁽²⁾⁽⁷⁾などがあげられる。これらの方法にはそれぞれの特長があり、各種の検討がなされているが⁽⁷⁾、ここではそのくわしい説明ははぶき、著者らが硬化速度判定方法のメジャーとしたもののうち、パーコル硬度による方法とベンド試験による方法について述べる。

(1) パーコル硬度による方法

パーコル硬度測定方法は成形終了後、成形品の熱間時の表面のかたさを測定して判定する方法である。成形材料を成形後金型から取り出し一定時間経過後、もしくは表面が一定温度に達したときパーコル硬度計を用いて表面硬度を測定し、以後硬度が定常状態になるまで表面の硬度を測定した。パーコル硬度計はロックウェル硬度計のRスケールに相当するものを用い、目盛は0~100までのものを使用した。ここで使用した成形品は3×10×50(mm)の試験片である。成形条件は170℃、成形圧力は200 kg/cm²で移送成形である。

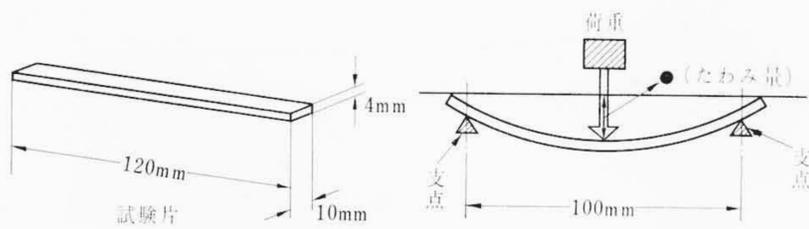


図2 ベンド試験測定装置

(2) ベンド試験による方法

ベンド試験は所定時間成形した熱間時の成形品に所定量の荷重を加え、その変形量を測定してかたさを判定し硬化性をみる方法である。図2に示すような支点間距離100mmに固定したスパンに、金型から取り出してから5秒後の成形品(4×10×120mm)をのせ、その中央部に所定量の荷重をかけ常温まで放冷する。その中央部の最大たわみ量を測定した。ここでの成形条件は成形温度170℃、成形圧力200 kg/cm²で移送成形である。

3.2 CP-552Bのパーコル硬度による硬化性の判定

パーコル硬度による方法でCP-552Bの硬化性を従来材と比較すると図3~5のようになる。成形温度170℃で金型解体後10, 20, 30秒放置後の成形時間による硬度変化についてCP-552Bと従来材を比較すると、10秒後の測定ではCP-552Bは60秒で、従来材は120秒でほぼ一定に達する。20秒後測定ではCP-552Bは45秒で従来材は90秒で、30秒後測定ではCP-552Bは30秒で、従来材は60秒で一定になり、従来材に比較してCP-552Bは成形時間が1/2で済むことがわかる。

3.3 CP-552Bのベンド試験による硬化性の判定

ベンド試験によりCP-552Bと従来材の硬化性を比較すると図6, 7のようになる。荷重500gで測定したときはCP-552Bが90秒でほぼ一定になるのに対し、従来材では180秒である。荷重1,000gにしたときはCP-552Bが150秒でたわみ量が0になるのに対し、従来材は240秒以上である。ベンド試験による方法でもパーコル硬度による方法の場合と同様、CP-552Bは従来材の2倍の硬化速度を示している。

このような結果に基づいて実物成形を行なった結果でも、CP-552Bは従来材の成形時間の約1/2で成形可能であることがわかり、所期の目的を達しうることがわかった。

4. CP-552Bの成形条件

成形条件は一般に成形品の大きさ、形、成形方法（圧縮成形か移

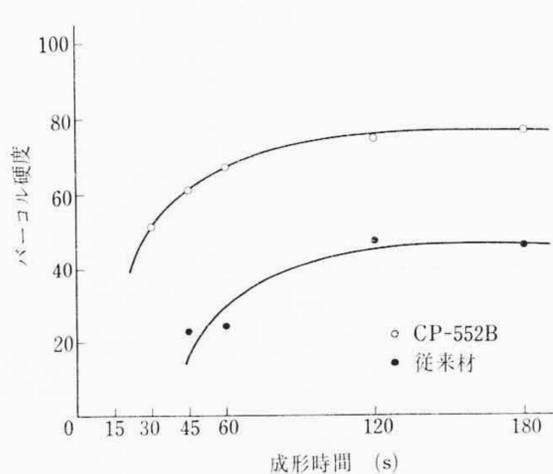


図3 成形時間と硬度 (10秒後測定)

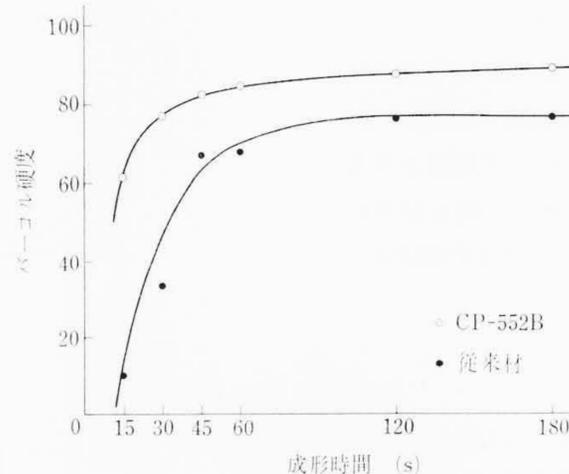


図4 成形時間と硬度 (20秒後測定)

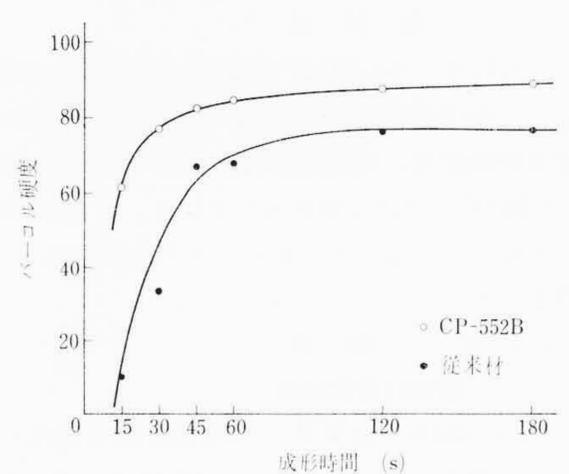


図5 成形時間と硬度 (30秒後測定)

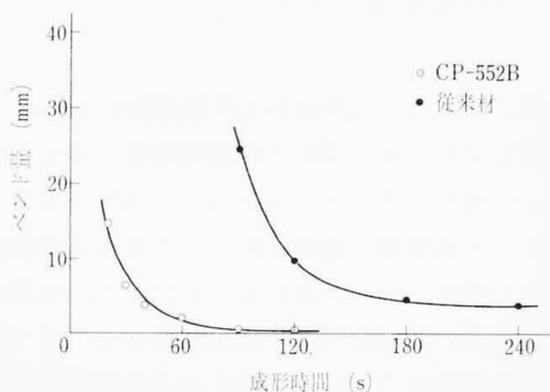


図6 成形時間とベンド量 (荷重500gの場合)

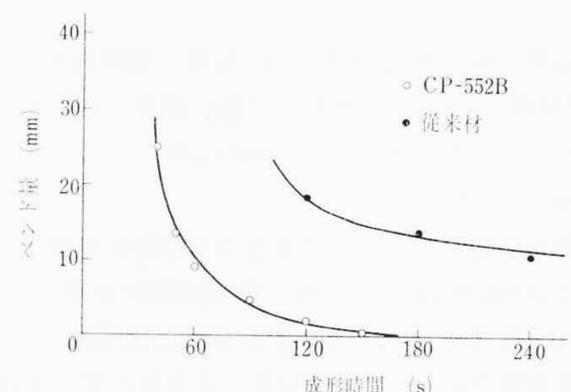


図7 成形時間とベンド量 (荷重1,000gの場合)

表2 CP-552Bの試験片成形条件

項目	単位	絶縁抵抗	曲げ強さ	吸水率	衝撃強さ
サイズ	(mm)	15×20×40	4×10×80	50φ×3	15×15×90
高周波予熱(タブレット温度)	(°C)	100~105	100~105	100~105	100~105
成型温度	(°C)	160~175	160~175	160~175	160~175
成型時間	s	60	60	30	120

表3 CP-552B 一般特性

項目	単位	CP-552B	従来材	備考
		(測定例)	(測定例)	
耐電圧	kV/mm	14.5	14.7	JISK6911法
常態絶縁抵抗	Ω	3.5×10 ¹¹	5.5×10 ¹⁰	JISK6911法
煮沸絶縁抵抗	Ω	2.0×10 ¹⁰	5.0×10 ⁹	JISK6911法
誘電率		4.5	—	JISK6911法 (ただし1MHz)
誘電正接		0.036	—	"
曲げ強さ	kg/mm ²	13.5	12.5	JISK6911法
衝撃強さ	kg·cm/cm ²	4.2	3.0	JISK6911法
圧縮強さ	kg/mm ²	24.0	24.0	JISK6911法
引張強さ	kg/mm ²	7.0	6.5	JISK6911法
収縮率	%	0.65	0.75	JISK6911法
吸水率	%	0.12	0.13	JISK6911法
比重	—	1.33	1.32	JISK6911法
耐熱性	°C	180	180	JISK6911法 (ただし2h処理)
かさばり係数	—	2.2	2.3	JISK6911法
耐アセトン性	—	良好	良好	JISK6911法

送成形か)などによって異なってくるが、CP-552Bの最適成形条件を大きさの異なる JIS K 6911 のおもな試験片についてみると表2のようになる。ただし、これは移送成形の場合の成形条件である。

硬化性は成形温度の高いほうが良好であるが、180°C以上になると電気的劣化特性が下がる傾向があり、成形温度としては160~175°Cが最適である。

5. CP-552Bの特性

5.1 一般特性

一般特性についてCP-552Bと従来材を比較すると表3のようになる。曲げ強さ、衝撃強さなどの機械的強度はほぼ同等の値を示し、常態絶縁抵抗、煮沸絶縁抵抗などの電気的特性では従来材よりもCP-552Bが良好な値を示している。吸水率、耐アセトン性も従来材と比較してほぼ同等であり、その初期特性においてはCP-552Bは同等またはそれ以上とわかった。

5.2 劣化特性

(1) 電気的劣化特性

CP-552Bと従来材との電気的劣化特性について比較した結果を、図8~10に示した。成形品はいずれもJIS K 6911による絶縁抵抗試験片で行なったものである。試験片成形条件は移送成形で、成形温度170°C、成形圧力250 kg/cm²、成形時間は1分間である。

水浸漬処理、湿度90% RH/20°C処理、煮沸処理、いずれの場合もCP-552Bは従来材と比較して高い値を示しており、その劣化速度においては差がないことがわかった。

(2) 機械的劣化特性

強制加熱冷却処理による曲げ強さの劣化特性を図11に示した。試験片にはJIS K 6911による曲げ強さ試験片を用いた。試験片の成形条件は移送成形で、成形温度170°C、成形圧力200 kg/cm²、成形時間1分間である。CP-552Bと従来材の間にはほとんど差はみられなかった。

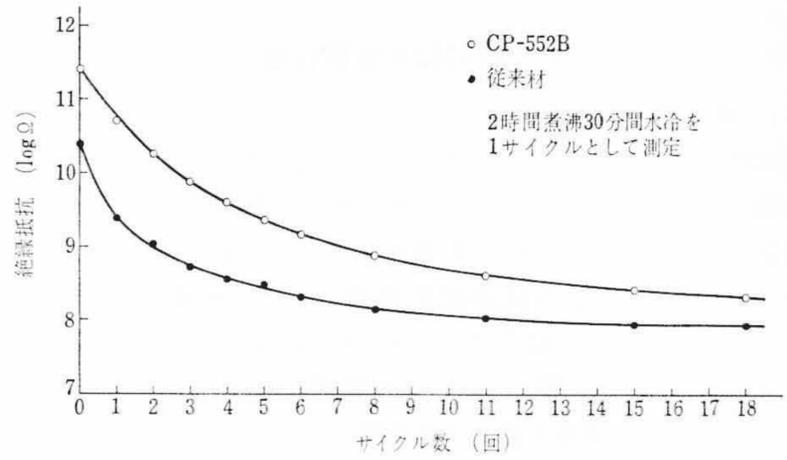


図8 (2時間煮沸-30分間水冷)-絶縁抵抗

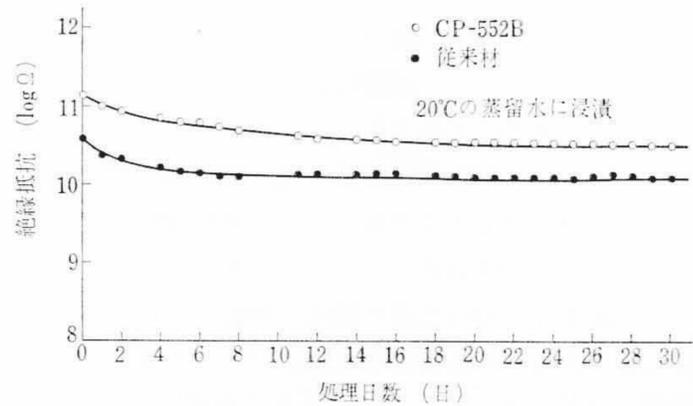


図9 水浸漬日数-絶縁抵抗

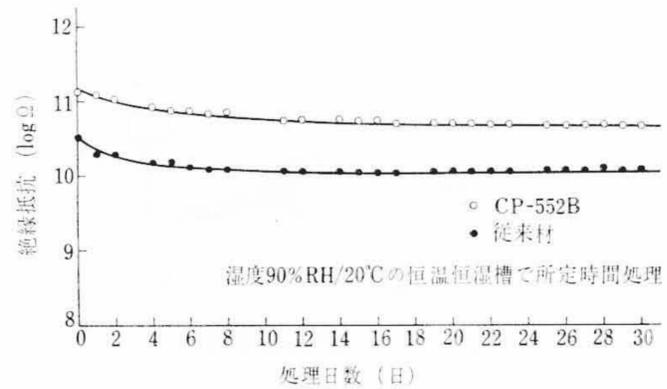


図10 湿度90% RH/20°C 放置日数-絶縁抵抗

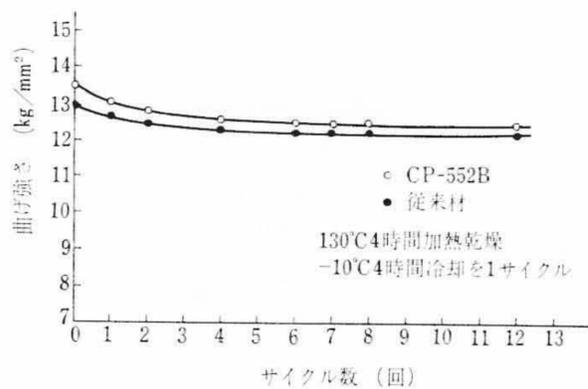


図11 (130°C 4時間加熱乾燥-10°C 4時間冷却) サイクル処理-曲げ強さ

このように、速硬化性成形材料CP-552Bは従来材の硬化時間を1/2に短縮してもじゅうぶんその初期特性、劣化特性が同等またはそれ以上の値を示すことがわかった。CP-552Bについて、ワイヤスプリング継電器用成形材料として実物成形試験、性能試験⁽⁹⁾を行なった結果でも、さきにもふれたように成形時間が従来の1/2で、電気的、機械的特性、劣化特性などの点で試験片による結果と同様に従来材のときと同等またはそれ以上の値を示し、使用可能の結論がでるにいたっている。本材料はワイヤスプリン

グ継電器用として開発したものであるが、これ以外の電気通信機器用部品、その他にも使用可能であり、これまでの成形サイクルを向上させるのに役だつことができる。

6. 結 言

(1) 速硬化性ワイヤモールド材「CP-552B」の硬化性は、従来材に比べて約2倍の硬化速度を示すことがわかった。

(2) CP-552Bの初期特性、劣化特性は従来の材料と比べて、同等またはそれ以上の値を示すことがわかり、ワイヤモールド材として使用可能であることがわかった。

終わりに、本材料開発研究にあたり、ご指導、ご協力をいただいた日本電信電話公社電気通信研究所、日立製作所戸塚工場および日立研究所の関係各位に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 上中ほか：「速硬化性石炭酸樹脂成形材料について」, 樹脂加工 4, 91 (1955)
- (2) 門永ほか：「速硬化性フェノール系樹脂成形材料の実用化 (第1報)」, 電気通信研究所成果報告 第2596号 (1966)
- (3) H.L. Bender: "Structural control of cure of phenolics", Modern Plastics, 30(6), 136 (1953)
- (4) H.L. Bender: "Hardening speed of phenoplasts", Modern Plastics, 31(7), 115 (1954)
- (5) 横山：「フェノールノボラックの硬化反応に関する研究 (第8報)」高化, 16, 709 (1959)
- (6) A.M. Partansky: "Studies related to the effect of catalysts, diluents and reaction temperature on the distribution of orthopara substitution during phenol-formaldehyde condensation"
- (7) 小太刀ほか：「速硬化性フェノール樹脂成形材料の実用化 (第5報)」, 電気通信研究所成果報告 第3108号 (1966)
- (8) 中村, 富田ほか：「速硬化性フェノール樹脂成形品を使用したワイヤスプリング継電器の検討 (その1)」, 電気通信研究所成果報告 第3203号



特 許 の 紹 介



特許第490847号 (特公昭41-15966号)

永 弘 太 郎・別 府 忠・北 島 道 男

モ ノ レ ー ル 転 轍 機

この発明は複数個の転轍 (てんてつ) 用軌道けたをT形ピンによって水平方向および上下方向に屈折が可能なるように関節式に連結して単線側固定軌道と複線側固定軌道との間に配置し、単線側固定軌道から偶数番目の転轍用けたの両端にけた支持用台車を固着し、台車駆動装置をそのけたの真下に装架して、車両が通過する際の乗心地良好な転轍機を得るようにしたもので、1は単線側固定軌道、2は複線側固定軌道、3, 4, 5, 6は軌道1, 2間に設けた転轍用軌道けたで、T形ピン7により関節式に連結される。8, 9, 10, 11, 12はけたを支持する台車で、台車8はけた3の始端に、台車9, 10および11, 12は偶数番目のけた4, 6の両端の下に取り付けられる。T形ピン7は垂直部Aをけた4, 6の凸部16に、水平部Bをけた3, 5の釣掛凸部17の軸受18に取り付けて、けた3, 4, 5, 6間の水平方向および上下方向の屈曲を許容する。19はけた4, 6の下面のほぼ中央に装着した電動機、20は電動機軸で、クラッチ21、減速機22を介してそれぞれけた4, 6の両端に固着された台車9, 10と11, 12の駆動機構に連結される。電動機19により台車を移動させると、複数個の転轍軌道けたは折線状に旋回して中心ピン15を支点として転轍を行ない、固定軌道1と2を接続する。

したがって転轍用軌道けたを強制的に湾曲させる従来のたわみ式転轍機に比べ、湾曲による曲げ応力が生じないのでけた本体の設計が容易であり、T形ピンを用いているので各台車走行面の高さに不整があっても複数個の転轍用けたの連結部に無理な力がかからず、また台車駆動装置はけた下にコンパクトに装着され、しかも転轍けた間に機械的運動を伝達する必要がないので動力伝達機構は簡単になり、転轍機通過の際の車両の乗心地は軌道けたの数を通過速度に応じて適宜選定することにより、たわみ式のものとほぼ同程度を期待できる。(寺田)

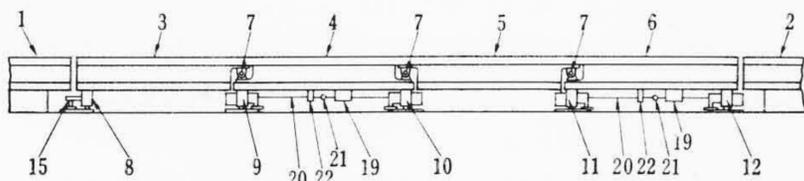


図 1

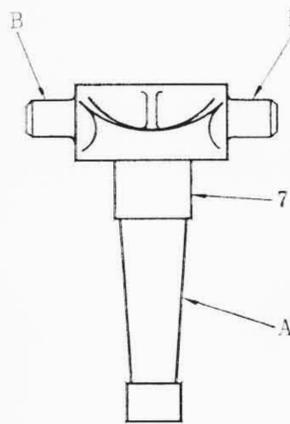


図 2

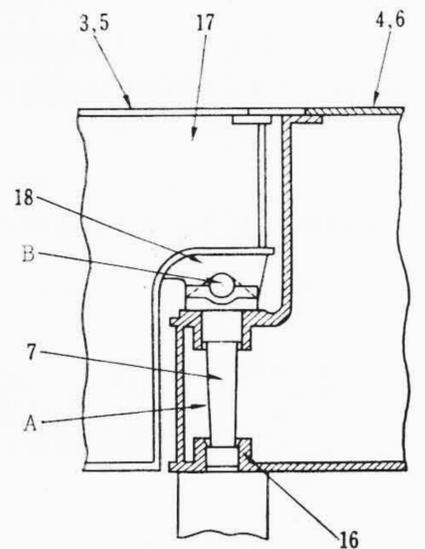


図 3