フェノール樹脂繊維 — カイノール —

Phenolic Resin Fiber — Kynol™ —

木 村 勝・高 瀬 徹

1. はじめに

米国 Carborundum 社により、1968 年フェノール樹脂が初めて実験室規模で繊維化され、カイノールと命名された。一般名をノボロイド繊維と呼ばれるこのフェノール樹脂繊維開発の背景には NASA の要望による安価な炭素繊維の供給ということがあった。フェノール樹脂はその原料価格が比較的安く、かつこのフェノール樹脂から得られるカイノールは炭素含有率が約 76% と高く、炭素化した場合の炭素残留率の高い事が期待され、結果的に安価な炭素繊維の供給が可能と考えられたからである。実際にこのカイノールから得られる炭素繊維の炭素残留率は 50~60% と炭素繊維の中でも比較的高い部類に入る。

当初はその当時開発が始められていたスペースシャトルの構造材の一部として検討されていたが、カイノールから得られた炭素繊維は機械的強度が不足していた為に、目的を達成する事が出来なかった。当時のカイノール炭素化技術が未熟であった事も一因であろうが、元来フェノール樹脂の炭素化物は、いわゆるハードカーボンに属するものであり、カイノールからの炭素繊維も配向性のないアモルファス炭素である事が主原因であったようである。

NASA 向け炭素繊維用としての開発は不成功に終わったものの、そのプリカーサーであるフェノール樹脂繊維、すなわちカイノールには防炎性という大きな特長があり、これに着目して研究が続行された。しかし、米国で発明されたこのカイノールも工業的生産技術を完成させるにはいならず、その開発は用途開発も含めて、1972 年より日本において進められた。当初はカイノールの防炎性、難燃性を生かし、消防服、安全作業服などの防災安全テキスタイルの分野に力が注がれた。その後はカイノールの有する、すなわちフェノール樹脂が本来有する耐熱性、耐薬品性、非溶融性などの特長が評価され産業用資材として用途開発され、またカイノールからの炭素繊維がアモルファス炭素

である事を逆手にとり、構造材以外の炭素繊維や活性炭素繊維として開発が続けられた。それと同時に工業的生産技術の研究開発も進み、1986 年から本格的な工業生産が開始された。現在このカイノール繊維は、原料となるフェノール樹脂を含め、世界で唯一、群栄化学工業(株)で生産されている。

2. 製造法と構造

カイノールはフェノール樹脂を溶融紡糸した後、硬化反応をさせて得られる三次元網目構造を有するアモルファスの繊維である。一般的な繊維が 30~80% の結晶化度を有しているのに比べればカイノールは極めて特異な繊維といえよう。図 1 にカイノールの製造工程図を示す。まずフェノールにホルムアルデヒドを酸性触媒下において反応させると、分子量 1000 程度のノボラック型フェノール樹脂が得られる。得られたノボラック樹脂の推定化学構造図を

図 1 カイノール製造工程図

MASARU KIMURA

群栄化学工業株式会社 環境・エネルギーユニット

〒370-0032 群馬県高崎市宿大類700番地

Tel: 027-350-1875 Fax: 027-353-1845

E-mail: m-kimura@gunei-chemical.co.jp

〈専門〉炭素材料化学(炭素繊維・活性炭)、有機化学(熱硬化性樹脂)

TORU TAKASE

群栄化学工業株式会社 第二事業部門

環境・エネルギーユニット 営業

〒530-0012 大阪府北区芝田 2-2-17

Tel: 06-6376-1600 Fax: 06-6375-0829

E-mail: t-takase@gunei-chemical.co.jp

図2 ノボラック樹脂推定化学構造

図2に示す。この樹脂を溶融紡糸すると未硬化ノボラック樹脂繊維が得られる。一般に分子量4000以下のポリマーでは紡糸が不可能とされている。余談であるが、この繊維の発明者は繊維の専門家ではないと聞いている。恐らく繊維の専門家であれば、この樹脂を繊維化しようと考えなかったのではないかと考えると非常に興味深い。このように、ただか分子量1000程度で直線性に乏しく延伸による分子の配向も期待できないノボラック型フェノール樹脂をあえて紡糸したもので、この未硬化繊維は非常に強度が弱い。これを慎重に硬化反応処理することによりカイノールが得られる。

カイノールは図3のような推定化学構造をしているが、この他に図4で示されるような各種の構造がその分子中に少量ながらも存在することが分っている。

3. 性質

3.1 カイノールの繊維特性

カイノールはアモルファス、無配向の三次元構造を有するため強度はあまり高くない。しかしながら表1に見られるようにテキスタイル用繊維としての条件は満たしている。繊維の色が金茶色をしているため染色に難はあるが、織物や衣料にした場合の肌触りや着心地が良くウールに近い感触を持っている。また、写真1にも見られるように形状はチョップドファイバー、ミルドファイバー、フィラメントヤーン、スパンヤーン、クロス、フェルト、ペーパーなど各種の形態で提供されている。

3.2 防炎性・難燃性

防炎性、難燃性の指標としてのLOI(限界酸素指数)を他

図3 カイノールの推定化学構造

図4 カイノール中に少量見られる構造

表1 カイノールの繊維特性

繊維度(d)	1.5~10(羊毛〈3d〉)
繊維長(mm)	1~100
引張強度(g/d)	1.3~1.8(レーヨン、アセテート並み)
引張伸度(%)	30~70(一般合繊並み)
引掛伸度(g/d)	2.2~3.1(アクリル並み)
結節強度(g/d)	1.1~1.5(レーヨン、アセテート並み)
3(%)伸長弾性率(%)	92~96(アクリル並み)
見掛けヤング率(kg/mm ²)	350~450(アクリル、アセテート並み)
比重	1.27(ガラス繊維の半分)
水分率(%) (20℃、65%RH)	6(綿に近い)
染色性	分散染料、カチオン染料で染色可
色相	金茶色

写真1 カイノール製品群

の繊維と比較して表2に、燃焼試験の結果を表3に示す。カイノールは有機繊維の中でも高いLOIを有している。燃焼試験の結果、燃え難く、収縮も極めて少ない。これらの特長はカイノールが非常に高い炭素含有率を持っていることと、三次元網目構造を有している事などに起因しているものと考えられる。

表2 カイノールと他繊維のLOI比較

カイノール	30~34(%)
アラミド	28
モダクリル	26
ポリエステル	22
綿	19

表3 燃焼試験(垂直法)(JIS-L-1091による)

	カイノール	防炎加工木綿	アラミド
残炎(sec)	なし	なし	なし
余じん(sec)	なし	なし	なし
炭化長(cm)	1.1	8.2	2.6
収縮長(cm)	0.3	0.4	1.4

3.3 不融性

カイノールは炎にさらされても高温下に置かれても溶融する事が無く、その形のまま炭素化するだけである。火災などによる火傷は衣服の溶融や収縮が原因になる場合が極めて多いが、カイノールの防災服を使用すれば、その危険性が低減できる。この不融性はカイノールが三次元構造を有している事による。

3.4 低発煙量・低毒性

カイノールは燃焼させた場合の発煙量が非常に少ないという特長を持っている(図5参照)ので、火災により視界が遮られるという危険が少なくなる。また、カイノールの構成元素は木綿と同じ様に炭素と水素と酸素のみであり、ハロゲン、リン、窒素などの有毒ガスの原因となる元素は含

まれていない。従って、表4に示されるように燃焼ガスの毒性は木綿と同様、極めて低い。

3.5 耐熱性

耐熱性あるいは耐熱温度というものは目的や用途により異なるので、一概には論じられないが、カイノールのTG測定(図6)からは以下になる。減量開始温度は空气中で200℃近辺であり窒素中では250~300℃である。カイノールを長時間高温処理した場合の強力保持率などを図7に示したが、実質的な強力低下は空气中で200℃である。処理時間が短い時点では強力は逆に上昇する。このことは以前、カイノールの分子中の未架橋部分が熱処理により架橋構造へ変化するためであるとされていたが、その他に酸素架橋も生じている事が近年明らかになった。

3.6 断熱性

カイノールは熱伝導性が低く(表5参照)、良好な断熱性を有している。カイノールの断熱性は、繊維そのものと、それを取り巻く媒体としての空気の熱伝導によるため、形状に大きく影響される。一般にはフェルトが最も断熱性が高く、織布、ペーパーの順に低くなる。またカイノールには極低温にさらされても脆化しないという特長もある。表6に極低温試験の結果を示した。このデータは極低温に所定時間カイノールを保持した直後に測定したものであるが、強度、伸度ともに変化なく、その抵抗力が優れている事が分る。

●Smoke Emission

図5 発煙性テスト

表4 燃焼ガス・毒性マウス試験
(日本建築センター法による)

●Mouse Test for Toxicity of Combustion Gases

図6 カイノールのTG曲線

図7 空気中における耐熱特性

表5 断熱性テスト

断熱材の種類	項目 単位	かさ密度 g/cm ³	温 度 ℃	熱伝導率 kcal/m・h・℃
カイノールフェルト		0.01	-40	0.024
カイノールフェルト		0.01	20	0.035
カイノールフェルト		0.01	40	0.039
ガラス繊維		0.04	20	0.035
ガラスウール		0.06	20	0.036
ロックウール		0.10	20	0.032

※ASTM C-117 法 DYNATECH 社(米国)測定

表6 極低温テスト

項 目 処理条件	強 度 (g/d)	伸 度 (%)
未処理	1.34	34
-44℃	1.39	47
-139℃	1.30	39
-196℃×6h	1.36	40

表7 耐薬品性テスト

	濃 度* (%)	温 度 (℃)	時 間 (hrs)	強 力 低 下 度***				
				なし	わずか	中	明らか	崩壊
塩 酸	10	20	100	○				
塩 酸	10	98	8	○				
塩 酸	36	20	100	○				
硫 酸	60	20	100	○				
硫 酸	60	98	8	○				
硫 酸	96	20	100	○				
硫 酸	96	98	8	○				
硫 酸	96	150	8		○			
硝 酸	10	20	100	○				
硝 酸	10	98	8				○	
硝 酸	60	20	100			○		
フ ッ 酸	7	80	5	○				
フ ッ 酸	15	50	40	○				
アンモニア水	28	20	100	○				
水酸化ナトリウム	10	20	100	○				
水酸化ナトリウム	10	98	8		○			
水酸化ナトリウム	40	20	100		○			
水酸化ナトリウム	40	98	8		○			
ベンゼン	100	20	100	○				
ベンゼン	100	80**	8	○				
メタノール	100	20	100	○				
メタノール	100	65**	8	○				
アセトン	100	20	100	○				
アセトン	100	56**	8	○				
酢 酸	100	20	100	○				
酢 酸	100	119**	8	○				
四塩化炭素	100	20	100	○				
四塩化炭素	100	77**	8	○				

※重量パーセント

※※各溶剤の沸点

※※※なし…強力保持率 100～91% わずか…強力保持率 90～76%

中…強力保持率 75～56% 明らか…強力保持率 55～21% 崩壊…強力保持率 20～0%

3.7 耐薬品性

カイノールはフェノール樹脂がそうであるように、酸化性の強酸と強アルカリには抵抗力が低い。しかしながらフッ酸をはじめとするその他の強酸や、有機溶剤には優れた耐性を示す(表7参照)。さらに、繊維工業や紙・パルプ業界、食品工業関係などで使用される漂白剤に対しても表8で示されるように、良好な耐性を示す。その他、水蒸気による劣化も極めて少なく、カイノールの耐薬品性は非常に優れたものである。このような特長は三次元に架橋した

網目構造と加水分解を受けにくい化学構造に由来するものである。

3.8 その他の特長

フェノール樹脂は電気絶縁性に優れているが、カイノールも同様に絶縁性を有している。また、吸音性や遮音性が良好であり、カイノールフェルトやカイノールマットはウレタンフォームやガラスウールマットよりも吸音率が高い。その他、各種の樹脂やゴムとの親和性が良いという特長を

表8 カイノールおよび各種特殊繊維の耐漂白剤性

◎…保持率が95%以上 ○…保持率が94~85% △…保持率が84~70%
 ×…保持率が69~30% ××…保持率が29%以下

繊維名 \ 漂白剤	NaClO ₄		Na ₂ SO ₃		H ₂ O ₂		Cl ₂		NaClO	
	強度	伸度	強度	伸度	強度	伸度	強度	伸度	強度	伸度
パラ系アラミド市販品A	○	△	◎	○	◎	△	××	××	強度弱く測定不可能	
パラ系アラミド市販品B	○	△	◎	○	◎	◎	強度弱く測定不可能		溶 解	
メタ系アラミド市販品A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	××	××	○	△
メタ系アラミド市販品A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	××	××	◎	◎
ポリイミドアミド繊維	△	×	◎	◎	△	×	強度弱く測定不可能		強度弱く測定不可能	
ポリベンゾイミダゾール繊維	◎	◎	◎	◎	◎	◎	強度弱く測定不可能		溶 解	
ポリノジック繊維	◎	○	◎	◎	◎	×	××	××	溶 解	
カイノール KF-0270	◎	○	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	○

(濃度)

NaClO ₄	過塩素酸ナトリウム	50%
Na ₂ SO ₃	亜硫酸ナトリウム	10%
H ₂ O ₂	過酸化水素	35%
Cl ₂	塩素水	有効塩素 0.3%
NaClO	次亜塩素酸ナトリウム	有効塩素 12%

(室温にて100時間浸漬)

持っている。これはカイノールがその分子中に多くの極性基を持っていることによる。また比重が低く、アモルファスであること事から、軽量で柔らかい風合いを有している。

4. カイノールからの炭素繊維

不融性で、しかも炭素含有率の高いカイノールは、炭素繊維用プリカーサーとしても優れている。硬化されたフェノール樹脂を炭素化した場合、固相炭素化を経るため収縮はある程度あるものの、ほぼそのままの形状の炭素化物が得られる。これと同様にカイノール繊維も任意の形状、フェルト、クロス、ペーパーなどに加工した後に炭素化を施す事によりこれらの形状の炭素化物が容易に得られる。これはその他の炭素繊維には無い特長である。

表9にカイノールからの炭素繊維とその他の炭素繊維の

特性を比較したデータを示す。このデータからもわかるとおり、カイノールからの炭素繊維はローモジュラスタイプである。これはフェノール樹脂の炭素化物がアモルファス構造であるのと同様にカイノールからの炭素繊維もアモルファス構造であるため無配向である事が原因である。このため引張強度や弾性率は低くなるが、その代わりに柔軟性があり相手攻撃性が低い。これらの特長を生かしてグランドパッキンなどに利用されている。

5. カイノールからの活性炭素繊維

フェノール樹脂の炭素化物はアモルファス構造であるため表面に活性点が多く、水蒸気等で賦活する事で容易に活性炭が得られる。しかもその細孔はマイクロポア(直径20Å以下)が主体である。これはフェノール樹脂炭素化物

表9 カイノール炭素繊維の特性

	カイノール系	アクリル系(A社)	ピッチ系(B社)
比重	1.4~1.6	1.7~1.8	1.6~1.7
繊維径(μm)	11~12	7~8	12~14
引張強度(kg/mm ²)	50~70	200~250	80
引張弾性率(kg/mm ²)	2,000~3,000	20,000~30,000	3,000~3,500
炭素含有率(wt%)	94.0	92.6	95.3
TG 減量開始温度(℃)	430	486	416
空気中の重量減少率(wt%)			
350℃×350hr	0	0	0
400℃×350hr	2.8	2.4	3.1
X線回折角002面2θ(°)	23	25	24
電気比抵抗(×10 ⁻⁵ Ω・cm)	1,000~3,000	800~1,000	2,000~3,000
耐薬品性(有機・無機)	◎	○	○

の炭素化構造に起因すると考えられるが、これらの事から大表面積な活性炭が容易に得られる。これと同様にカイノールからも大表面積な活性炭素繊維を容易に得る事が出来る。しかも、前述の通り炭素化段階で任意の形状が得られるため、フェルト、クロス、ペーパーなどの形状の活性炭素繊維を容易に得る事が出来る。これも他の活性炭素繊維には無いカイノール独自の特長である。

カイノールからの活性炭素繊維はマイクロポアが主体であるため、粒状活性炭と比べ吸脱着速度に優れ、また吸着量も多い(表 10 参照)為、急速吸着を必要とする場合や充填する装置の軽量化などに優位性がある。また表 10 に示したように比表面積が大きいにも関わらず引張強度が高いのがカイノール活性炭素繊維の特長であり、したがって使用時の炭塵の発生も少ない。

6. カイノールの用途

カイノール用途分野は大別すると次の 5 分野となる。

- ①防災安全 ②電線材料 ③石綿代替 ④炭素繊維
⑤活性炭素繊維

分野別に現状を説明すると、次の通りである。

①防災安全

この分野ではカイノールの防災性、難燃性、耐熱性、不融性、さらには収縮が少なく炭化するのみである特長を生かし、次のような用途で使用されている。

- ・船舶耐熱服
- ・重工業作業服
- ・防災安全フード

しかしながら、カイノールは繊維強度、染色性等に難点があり、一部の特殊用途を除き規模の大きな汎用品市場にはなかなか入り込めていない。一方、欧米においては防災規制が強化されてきており、新たな用途として FBL (Fire Blocking Layer) が有望と思われる。この用途においてカイノールを展開するためには、前述のカイノールの欠点を補い、且つカイノールの特長を発揮させるために、他繊維との複合化が有効と考えている。

②電線材料

この分野ではカイノールの耐熱性・不融性、低発煙量・低毒性である特長を生かし、次のような用途で使用されている。

- ・ケーブル延焼防止用塗料、パテ
- ・ケーブル介在糸

ケーブル介在糸用途においては、カイノールの放射線による劣化が少ないという特長を活かし、原子力関連設備用のケーブル介在糸として使用されている。

③石綿代替

用途には摩擦材、シール材の 2 つがある。

摩擦材としてはクラッチペーパー、ディスクブレーキなどがある。

これは、カイノールの耐熱性、柔軟性、また樹脂との親和性が良好であるという点を利用したものである。

シール材としては、グランドパッキン、ガスケットなどがある。これは、カイノールの耐熱性、耐薬品性を利用したものである。

④炭素繊維

前述のように、カイノールは加工した形状のまま容易に炭素化することが可能である。このため、クロス、フェルト状にあらかじめ加工して、これらを焼成した炭素繊維製品を得ることができる。

物性面では、カイノール炭素繊維は、低強力・低弾性である。よって構造材料用途には不向きである。しかし、耐熱性、耐薬品性などの面においては他の炭素繊維と遜色がない。また柔軟性に富んでおり加工性が良い。さらには相手攻撃性(基材を痛めない、チクチクしない)が他の炭素繊維に比べて非常に少ない。この事と上記の加工性を特長として、現在は次のような用途で使用されている。

- ・グランドパッキン
- ・アブレーション材
- ・断熱材

表 10 カイノール活性炭素繊維の特性

種 類	カイノール系 GCI	レーヨン系 A 社	アクリル系 B 社	粒状炭 C 社
項 目				
繊維径(μm)	9~11	15~20	68	
比表面積(m ² /g)	1,500~2,000	1,400	900	800
細孔径(Å)	15~35	14	10	15~25
引張強度(kg/mm ²)	30~40	50~10	30	
引張弾性率(kg/mm ²)	1,000~1,500		7,000~8,000	
水道水 Cl ₂ 除去率(%)	90~100			20~30
メチレンブルー脱色力 (ml/g)	310~380		100~150	70~80
中間分子量物吸着速度 (ℓ/g・hr)	2~8	1~2	0.5	0.2

⑤活性炭素繊維

一般的に活性炭素繊維は粒状活性炭に比べ接触効率がよく、吸着速度が速い、また吸着容量が大きい。これらのことにより繊維状活性炭を使用した製品には次のような特色が生まれてくる。

- ・吸着装置を小型化できる。
- ・粒状活性炭では出来なかった高度技術製品が可能

活性炭素繊維のプリカーサーとしては、カイノールの他に、レーヨン系、ピッチ系、アクリル系などがあるが、カイノール系は高比表面積の活性炭が得やすいこと、および高強度の活性炭素繊維が得られるという優位性がある。

用途としては、主に吸着材料と電子・電極材料の二つの用途がある。

吸着材としては次のようなものがある。

- ・溶剤回収装置
- ・浄水器
- ・空気清浄機
- ・マスク
- ・家庭用脱臭材
- ・衛生材料

電子・電極材としては、電気二重層キャパシタの電極板として使用されている。

以上のように様々な分野で使用されているカイノールであるが、更に活躍の場を広げたいと考えている。そのためには、繊維強度、染色性などの弱点を補いつつ、カイノールの優れた特長を活かす方法、すなわち他素材との複合化が必要と考えている。これを実現し、市場のより高度な要求に対応し、更なる飛躍を遂げたいと考えている。

7. おわりに

カイノールは誕生してから約 40 年、本格的に工業化されてからも約 25 年経過している。しかしながら、存外、世間の認知度は低く、特に海外、東・東南アジア地域では殆ど知られていない。これはカイノールが一般合繊等とは異なり産業資材、それどころ限定的な用途にしか利用されていないことと、フェノール樹脂繊維が世界的に見ても現在では群栄化学工業(株)しか製造・販売していない事も一因であると考えられる。今後、市場及びものづくりの現場が加速的にさらに海外にシフトしていく事を考えると、更に認知度を上げていかなければならないと考える。それを考えると本稿が、カイノールの潜在未開拓分野、及び市場の展開の一助となれば望外の喜びである。

参考文献

- 1) 小山裕章：赤外線吸収スペクトル法によるフェノール系繊維の硬化機構の研究、第 25 回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集、p.32(1975)。
- 2) 宮下雄次：耐熱フェノール繊維「カイノール」、工業材料、**31**(6), p.52(1983)。
- 3) 藤居良助：フェノール系繊維「カイノール」、日工マテリアル、**10**, p.36(1984)。
- 4) 小形文磨：フェノール系ノボロイド繊維「カイノール」の新用途、工業材料、**34**(13), p.93(1987)。
- 5) 松本義一：カイノール、バウンダリー、**3**(1), p.20(1987)。