〔92〕 フェノールノボラックの硬化反応に関する研究

第4報 硬化反応に及ぼす添加剤の影響について

(1958年3月7日受現)

横 山 亮 次*

要 旨 各種添加剤をノボラック-ヘキサ混合樹脂に添加して加熱した結果、あらかじめ添加剤をヘキサと混合しておくことによって硬化反応は促進される。加熱に伴うヘキサの含量を定量したところ、ヘキサの分解状態がノボラックの硬化反応とよく対応していることがわかった。

1. 結 言

著者は前報¹⁾でノボラックの硬化反応が吸湿によって著増しやすいことを報告した。また、この反応に塩基性物質その他の添加剤によっても促進されるといわれているが^{2)~4)}、その原因は明確にされていない。

本報告ではこの点を明らかにするために種々の添加剤、たとえば合成反応に使用する触媒⁵⁾、硬化反応の助剤、ヘキサ分解の促進剤、遅延剤⁶⁾ および従来硬化反応に少しも関係ないと思われる試薬類を用い、これらを添加剤としたときのエタノール可溶分を既述の方式⁷⁾に従って測定するとともに、ヘキサだけを加熱したときの状況を観察し、この観察結果と硬化反応との関連をあわせ検討した。

2. 試 料

フェノール 1 M, ホルムアルデヒド 0.8 M の割合で塩酸を触媒とし合成した初期縮合物を前報¹⁾と同様水蒸気蒸留したのち、濃縮してつくった軟化点 80°C のノボラックを 100~150 メッシュ/インチに粉碎したものを試料とする。

3. 添加剤とエタノール可溶分

第1表に示す各種添加剤 0.012 g (ヘキサ量の 5%) をノボラック 2 g と混合し、塩化カルシウムデシケー

第 1 表

添 加 剤	硬化ノボラックのエタノール可溶分(%)		110°C 2 分後のヘキサ(%)	リトマス試験紙の変色
	ノボラックと混合 (I) 方法	ヘキサと混合 (II) 方法		
パラトルオールスルホン酸	82.0	69.0	88.3	青 変
桂 皮 酸	82.3	70.0	89.4	〃
サ リ チ ル 酸	84.0	68.0	88.3	〃
シ ユ ウ 酸	79.5	62.8	83.8	〃
酒 石 酸 ア ン モ ン	78.6	64.9	86.1	〃
硫 酸 ア ン モ ン	81.5	—	87.6	〃
硫 酸 カ リ ウ ム	79.3	63.2	84.9	〃

* 日立製作所多賀工場合成樹脂課(茨城県日立市河原子町)

塩 化 カ ル シ ウ ム	82.4	—	86.8	〃
β-ナ フ チ ル ア ミ ン	83.3	67.7	88.7	〃
酸 化 カ ル シ ウ ム	81.0	60.9	83.7	〃
酸 化 マ グ ネ シ ウ ム	80.5	63.4	84.9	〃
二 酸 化 マ ン ガ ン	80.1	64.4	85.1	〃
白 試 験	83.8		98.6	変化なし

ター内に 24 時間 放置したのち、これに 0.24 g のヘキサを添加混合して(秤量および混合時の温度は 10～15°C, 湿度は 55～60%) その全量を試験管にとり 110°C で 40 分 加熱する(I 方法)。その後の操作は前諸報に準じて行いエタノール可溶分の変化を求めて第 1 表第 2 列に示した。

つぎに、同量の各種添加剤をヘキサ 0.24 g (ヘキサ-添加剤混合系列の配合は以下これに準ずる)と混合し、24 時間 デシケーター内に 放置したのち 2 g のノボラックを添加混合し(II 方法)、以下の操作は I 方法に準じて行い、エタノール可溶分を求めその結果を第 3 列に示した。

この場合、白試験として添加剤を加えないヘキサとの混合樹脂についてもエタノール可溶分を求めた。

表の値が示すように I 方法のエタノール可溶分は白試験の結果と大差ないが、II 方法に基く結果はかなり差があり、不溶化反応は白試験および I 方法に比べて進行しているもののようである。

このような差異は添加剤を加える方法差によるものであって、II 方法は I 方法に比べて添加剤とヘキサとの接触が長く、ヘキサが加熱の際接触分解を受けやすい状態にあるためと予想される。

II 方法について興味深いことはこれまでその効果を予想さえしなかった添加剤までが、不溶化反応の進行に役立つことであって、たとえばヘキサの分解遅延剤とみられる硫酸カリウム⁶⁾ が分解促進剤とみられる桂皮酸、サリチル酸などと同じくかなりの効果を示していることである。

著者はこのような現象が加熱におけるヘキサの状態と著しく関係あるものとし、以下加熱に伴うヘキサ含量をやや詳細に検討した。

3. 加熱に伴うヘキサの定量

ヘキサ-添加剤混合物 0.3 g を試験管にとり 110°C で 2 分 加熱し常法⁶⁾ に従ってその含量を定量する(第 1 表, 4 列)。

この際試験管内壁には加熱にさきだって湿潤赤色リトマス試験紙を吊し、加熱に伴う変色の有無を観察した(第 1 表, 5 列)。

ヘキサ-添加剤混合系列の加熱後のヘキサ含量は白試験に比べていずれも少なく、ヘキサだけを加熱したときはリトマス試験紙の青変はみられないが、添加剤を加えたものはいずれも青変し、ヘキサは添加剤によって加熱の際、一部分解することがわかる。

第 1 図は、ここで求めたヘキサ含量と第 3 列に示すエタノール可分とで、これらの間には比例関係がみられ、これよりノボラックの不溶化反応は加熱に伴うヘキサ分解の難易と関連がみられる。

上記の考察は加熱に伴うヘキサに関係するものでこの点をさらに検討するために、2, 3 の添加剤を選びヘキサ-添加剤混合系列につい

第 1 図

て加熱時間、加熱温度による含量の変化を求めた。

すなわち第2図は、桂皮酸、硫酸カリウム、酒石酸アンモンを添加剤とした場合の加熱時間に伴うヘキサ含量の変化で、第3図に示すようにヘキサ含量(H)の対数と加熱時間(t)の間には直線関係があり、これら

第 2 図

第 3 図

の間には(1)式が成立する。

$$\log H = at + c \quad (1)$$

また第4図は、温度の影響でヘキサ含量はほぼ温度の上昇(110°C まで)に比例して低減の傾向を示している。

これらの実験はヘキサが加熱により部分的に分解することを示すものであって、さきにエタノール可溶分の項で述べたように添加剤は加熱の際ヘキサの接触分解剤として作用するものと推定できる。

第 4 図

第 5 図

第5図は、上記の考察に基きこれまで著者が実験に用いているノボラック粉末および大気中の水分を接触分解剤としてヘキサに添加し(前者については加熱時間を2分とし温度条件を変える。後者については吸湿量を変えた)、加熱して求めたヘキサ含量であり、第2,3図と同様の傾向が得られている。

このようにヘキサに異種物質が含まれるときは、加熱の際これが接触分解剤として作用することからエタノール不溶化速度定数(k)で表わされるノボラックの硬化速度も添加剤によって増加することが予想できる。

第6図のa図は α -ナフチルアミンを添加剤として求めた硬化時間とエタノール可溶分との関係で、 $x/1-x$ (x は不溶分、 $1-x$ は可溶分) と硬化時間とは第6図のb図に示すように直線関係があり、(2)式に基いて不溶化速度定数(k)が求められる。 k の値は図に示すように添加剤によって著しい影響を受けていることがわかった。

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x} \quad (2)$$

付 記： 終りに種々ご指導いただいた鶴田博士に深謝するとともに実験に協力された横野春樹君に深謝する。

文 献

- 1) 横山：高化，14，543(1957)
- 2) GP 642767, NP 145642, NP 60930, USP 1020593
- 3) F. Hanus: *J. Prak. Chem.*, 2, 155, 319(1940)
- 4) 井本, 垣内：高化，5，207(1949)
- 5) H.L. Beder: *Mod. Plast.*, 30, 136(Feb. 1953); USP, 2475587
- 6) 多田：工化，58，10(1955)
- 7) 横山：高化，14，394(1957)
- 8) Waller: *Formaldehyde*, 297

第6図 a (上図), b (下図)

Researches on the Hardening Reaction of Phenol Novolac

IV. Effect of Some Reagents on the Hardening Reaction

By Riyoji Yokoyama*

In the experimental study of heat treatment of phenol novolac-hexamine mixture added with reagents, we found that the hardening reaction of phenol novolac is well promoted if the reagents are mixed with hexamine in advance. Quantitative analysis of hexa content in heat treating shows that the decomposition state of hexamine corresponds well to the hardening reaction of phenol novolac.

* Hitachi Ltd. Taga Works Plastic Sect. (Kawarago-cho, Hitachi Ibaragi-ken)