成形材料 (27)

— フェノール樹脂 —

南 雲 健*

1. はじめに

フェノール樹脂は「古くて新しい樹脂」とよくいわれる。その意味は最初に生産され実用化されたプラスチックであり 100 年の歴史を有している。その間に常に新しい用途が開発され現在においても建設・機械などの基幹産業を支えさらにハイテク産業と言われる自動車・電気・電子機器産業などの需要分野でも揺るぎない地位を占めている。

2. 樹脂の歴史

- 1872 年 A.Von.bayer (ドイツ) がフェノールとアルデヒドから樹脂状物が出来ることを見出す。
 1907 年 Leo.Hendrik.Bakeland (アメリカ) フェノール樹脂の製造法特許出願する。
 1910 年 Bakelite Gmbh 社 (ドイツ) 設立。世界で始めて合成樹脂プラント完成。
 General Bakelite 社 (アメリカ) 設立。
 1914 年 フェノール樹脂製造技術がアメリカより日本に入る。

その後 1949 年までは日本のプラスチックの第一位を占めてきた。

3. フェノール樹脂の基本的性質

フェノール類とホルムアルデヒドの反応速度は PH 1~4 では水素イオン濃度に比例し、PH 5 以上では水酸イオン濃度に比例する。この事は反応機構が変わることを示している。PH によって 2 種類のプレポリマーが得られる。

酸性サイドでは求電子の芳香族置換 (ヒドロキシメチレンカルボニウムイオンとフェノールの反応→ベンジルカルボニウムイオンの生成) に相当し、ノボラック樹脂が得られる。また、アルカリサイドでは求核的なフェノキシドがメチレングリコールと反応し、レゾール樹脂が得られる。

ノボラック樹脂は熱可塑性であり、ヘキサミン等の硬化剤を添加し、熱硬化を行う。

レゾール樹脂は熱硬化性であり、熱により、また、酸等を添加することにより、常温硬化を行う。

フェノール樹脂は実用上紙、布、有機繊維、無機繊維等

に含浸、またはいろいろな種類の充填材を配合し、最終用途に応じた製品形状において最終硬化反応を行うのが一般的である。

製造条件や原料配合を調整することにより樹脂特性を広く制御できる上、硬化すると機械特性、耐熱性、難燃性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性など優れた性能が得られる。反面赤褐色に着色するため、自由な着色ができない、耐アーク性、耐アルカリ性に劣るなどの欠点もある。

フェノール樹脂は各種の合成樹脂に比べてもコスト、諸特性、加工性、耐久性などのバランスも取れた樹脂は少なく、機能性材料として各方面で使用されている。

4. 樹脂の製法と種類、構造、特徴、用途

4.1 樹脂の製法と種類

フェノール樹脂は主原料のフェノール類とホルムアルデヒド類のモル比および触媒種類により熱硬化性のレゾール樹脂と熱可塑性のノボラック樹脂に大別される。

(1) モノマー

①フェノール類 (表 1)

フェノール類はベンゼンに水酸基が直接結合した芳香族化合物である。アルコール類と異なる点は弱酸であり、一般に無色の固体である。

②アルデヒド類 (表 2)

ホルムアルデヒドは工業的なフェノール樹脂の合成に使用されている事実上唯一のカルボニル化合物である。

(2) ノボラック樹脂

ノボラック樹脂の製法には一般に酸触媒を用いてフェノール/ホルムアルデヒド比 (F/P 比) が 1 以下で合成される。合成方法としては一般に常圧 100℃ で数時間縮合反応し、その後常圧脱水、減圧脱水を行い水分やモノマー類を除去し樹脂を得る。

酸触媒としてシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸、およびリン酸等が挙げられる。よく使用される触媒としてはシュウ酸二水和物であり、シュウ酸は真空中では約 100℃、常圧では 157℃ で昇華する。さらに温度が高くなると (180℃) 一酸化炭素、二酸化炭素および水に分解するので触媒除去工程を必要としない。また、シュウ酸は還元作用があり非常に明るい色の樹脂が得られる。

(3) レゾール樹脂

レゾール樹脂は一般にアルカリ触媒を用いて F/P 比 1 以上で合成される。合成方法としては 100℃ 以下の常圧ま

* Nagumo, Takeshi
 昭和高分子(株)フェノール樹脂研究所
 伊勢崎市富塚町 1021-1 (〒372-0833)
 2003.5.19 受理

表1 フェノール類

	Name	MW	MP °C	BP °C
Phenol	hydroxybenzene	94.1	40.9	181.8
o-Cresol	1-methyl-2-hydroxybenzene	108.1	30.9	191.0
m-Cresol	1-methyl-3-hydroxybenzene	108.1	12.2	202.2
p-Cresol	1-methyl-4-hydroxybenzene	108.1	34.7	201.9
p-tert.Buthylphenol	1-tert-butyl-4-hydroxybenzene	150.2	98.4	239.7
p-tert.Octylphenol	1-tert-octyl-4-hydroxybenzene	206.3	85	290
p-Nonylphenol	1-nonyl-4-hydroxybenzene	220.2	—	295
2,3-Xylenol	1,2-dimethyl-3-hydroxybenzene	122.2	75.0	218.0
2,4-Xylenol	1,3-dimethyl-4-hydroxybenzene	122.2	27.0	211.5
2,5-Xylenol	1,4-dimethyl-2-hydroxybenzene	122.2	74.5	211.5
2,6-Xylenol	1,3-dimethyl-2-hydroxybenzene	122.2	49.0	212.0
3,4-Xylenol	1,2-dimethyl-4-hydroxybenzene	122.2	62.5	226.0
3,5-Xylenol	1,3-dimethyl-5-hydroxybenzene	122.2	63.2	219.5
Resorcinol	1,3-dihydroxybenzene	110.1	110.8	281.0
Bisphenol-A	2,2-bis(4-hydroxyphenol) propane	228.3	157.3	—

表2 ホルムアルデヒド類

Name		MP °C	BP °C
Formaldehyde	CH ₂ =O	-92	-21
Acetaldehyde	CH ₃ CH=O	-123	20.8
Propionaldehyde	CH ₃ -CH ₂ -CH=O	-81	48.8
n-Butyraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₂ -CH=O	-97	74.7
Isobutyraldehyde	(CH ₃) ₂ CH-CH=O	-66	61
Glyoxal	O=CH-CH=O	15	50.4
Furfural	CH=CH O CH=C-CH=O	-31	162

たは減圧下で付加反応および縮合反応する。その後、触媒を中和し常圧および減圧下により水分やモノマー類を除去し、樹脂を得る。

アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アルカリ土類金属と水酸化物、アンモニア、ヘキサメチレンテトラミン (HMTA)、および三級アミン等が挙げられる。

(4) 製造装置

フェノール樹脂の製造装置は原料タンク、計量器、反応釜、コンデンサー、レシーバータンク、減圧機から構成される。製造された樹脂は樹脂の性状により取り出し方法が異なる (図1)。

4.2 樹脂の構造

フェノール樹脂は2官能性モノマー (アルデヒド) と3官能性モノマー (フェノール) との段階成長重合により得られる。

フェノール類とアルデヒドが反応する時 pH と温度が生成物の特性に大きな影響を及ぼす (図2)。

フェノール樹脂は用途および特性により製品の性状が異なる (図3)。

4.3 樹脂の特長および用途

フェノール樹脂は電気絶縁性、機械的強度、耐薬品性、耐熱性、耐燃焼性に優れることから電気・電子、自動車、住宅産業などの備品や結合材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

(1) 木質系複合材料

フェノール樹脂で結合した木質系材料 (パーティクル

図1 フェノール樹脂の反応装置

1: Phenol, 2: Formaldehyde, 3: Scale, 4: Condenser, 5: Reactor, 6: Condensate receiver, 7: Vacuum, 8: Resin receiver, 9: Resin though, 10: Mill, 11: Cooling carriage, 12: Cooling belt

レゾール樹脂 (熱硬化性)

ノボラック樹脂 (熱可塑性)

図2 フェノール樹脂の生成と分子構造

図3 フェノール樹脂の分類

図4 成形材料

ボード、合板、ファイバーボード、接着木質系構造材）はフェノール樹脂によるボンドの耐水性と耐候性が良く、その比強度が高いため屋外の構造物や湿度の高いところで使用される。

こういった木質系複合材料が使用されるにいたった根拠としては

- ①天然木材の強さの異方性を少なくする
- ②低品質の木材および木工廃材の利用度を高める
- ③天然木材よりも品質が良く、かつ経済的な木質造形品を作る

木材工業が他産業に伍し発展することは熱硬化性樹脂にとって最も重要なことである

(2) 成形材料

フェノール樹脂成形材料は最初の本当の意味でのエンジニアプラスチックといえる材料であり、次の基本特性を有している。

- ①耐熱性がある
- ②高温まで弾性率を維持している
- ③耐炎性、耐アーク性がある
- ④薬品および洗剤に侵されない
- ⑤表面硬度が高い
- ⑥電気特性が良い
- ⑦低コストである

このような特長を生かしフェノール樹脂成形材料は家庭用その他の電気器具、電気工業用部品、および自動車産業など広範囲の分野で使用されている（図4）。

(3) 無機繊維断熱・防音材料

断熱材および防音材の用途にフェノール樹脂はミネラル繊維やガラス繊維用バインダーとして使用される。

フェノール樹脂で結合された無機繊維断熱材が成長した理由としてはエネルギーコストの上昇やポリスチレンに置き換わる機会が増えたことによるものである。

図5 断熱および防音材料

図6 缶用塗料

建築分野へ応用する場合の望ましい諸特性としては、

- ①耐熱性が高く、熱伝達が低いこと
- ②熱分解温度が高い
- ③難燃性に優れる
- ④煙の発生速度が低く、量が少ないこと
- ⑤燃焼によって発生するガスの毒性が低いこと

フェノール樹脂結合繊維複合材は有機発泡プラスチックに比べ使用可能な温度域の上限が著しく高いという利点がある（図5）。

(4) 積層材および樹脂含侵

電気用積層材、化粧板用積層材、成形品、ろ紙およびバッテリーセパレーターを作るのに使われる紙や綿布の含侵にフェノール樹脂が適している。その理由は未硬化のフェノール樹脂が親水構造を持っているためで、低分子量のフェノール樹脂はセルロース繊維の毛細空間に浸透する。一方、高分子量の樹脂は繊維の表面を覆って繊維は撥水性を持つようになる。

フィルターの用途では多孔質紙で充填材の入っていない紙にフェノール樹脂を含侵させ、自動車産業において、オイルや燃料のフィルターとして使用される。紙にフェノール樹脂を含侵させることで多孔性を減少させずに強度と耐膨潤性が得られる。

(5) 塗料

フェノール樹脂系塗料は金属との接着力が高く、水蒸気および酸素の透過性が低い等に優れた性能を持つ。さらに、耐薬品性および耐アブレーションに優れ、高い温度での耐熱性を有する。未変性のフェノール樹脂は硬化するとリジッドな構造となり、塗膜がもろくなるためエポキシ樹脂、アルキッド樹脂、天然樹脂、ポリビニルブチラールのような柔らかい疎水性の樹脂と組み合わせて用いられる（図6）。

(6) 研磨布紙

研磨布紙は木工から重研削用、ドライ研削用、耐水用など、その用途は広く種類も多く生産されている。フェノー

図7 研磨布紙

図8 摩擦材

図9 鋳物

ル樹脂は強度のあるタフなタイプや硬くて脆いタイプ、あるいは柔軟性に富んだタイプなど、樹脂単体や変性により要求性能に応じて使用される（図7）。

(7) 摩擦材

摩擦材にはブレーキライニング・ディスクパッド及びクラッチフェーシング等があり、これらは自動車・鉄道・産業機材の分野に使用されている。

摩擦材の要求特性は

- ①摩擦係数が適度に高く、かつ温度に影響を受けないこと
- ②耐熱性が高いこと
- ③高い強度と適度な弾性があること
- ④摩耗が少なく、相手を摩耗させないこと
- ⑤“鳴き”がないこと

があげられる。

こうした要求特性を満たすバインダーとしてフェノール樹脂が多く用いられており、無機系または有機系繊維と各種フィラーと配合し、使用されている。

摩擦材に用いられるフェノール樹脂は、色々な種類があり、例えばノボラック、レゾール、ノボラック/レゾール混合物、ゴム変性ノボラック及び亜麻仁油、桐油等のオイル変性樹脂等が用いられる（図8）。

(8) 鋳物

鑄造とは溶融した金属を予め作製してある型（鑄型）に流し込み、鑄造品を得る技術であり、その歴史は数千年に及んでいる。

鑄型は通常珪石をはじめとする耐火物（砂）が用いられ、バインダーは古くは粘土、セメント、近代では水ガラス（珪酸アルカリ）といった無機系が主流であったが、現代では生産性の高い有機系に変わってきている。その中で特に高品位用にはフェノール樹脂が使われている。

高品位な鑄物を経済的に量産するのに必要な特性は、

- ①崩壊性が良いこと
- ②砂を回収・再生して使用できること
- ③鑄型の寸法精度が高く、鑄物欠陥の少ないこと
- ④鑄型の硬化時間が短く生産性が良いこと

一般にフェノール樹脂を使用した鑄型造型方法は熱硬化鑄型（シェルモールド法）と自硬化鑄型（ノーバーク法）である（図9）。

(9) 接着剤

クロロプレン系接着剤、NBR系接着剤などのゴム系接着剤のタッキファイヤーとしてフェノール樹脂が使用される。フェノール樹脂を添加することで、接着強度、耐熱性、耐クリープ性が向上し、なかでも耐熱性では樹脂の中でトップクラスに位置する。樹脂の種類としてはアルキルフェノールを使用したものが一般的であり、用途としては

図10 接着剤

図11 ハンドレイアップ法

図12 スプレイアップ成形法

図13 フィラメントワインディング成形法

図14 連続成形法

図15 引き抜き成形法

図16 レジンインジェクション法

製靴、自動車内装、家具、建築分野がある（図10）。

5. 各種成形方法

これまでに述べたフェノール樹脂の用途は一般にバインダーとしての使用が主であるがフェノール樹脂を主剤として使用し、その特長を生かした用途がFRP、発泡である。

5.1 FRP用フェノール樹脂

FRPとは、繊維を強化材とし熱硬化性樹脂をマトリックスとした複合材で、一般的にはガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂の複合材のことをいう。

- ①特徴：軽量であり他の材料と比べて一定重量での比強

表 3 特性比較

種 別	比 重	引張り強さ MPa	比抗張力 MPa	弾性係数 GPa	アイゾット衝撃強さ J/m ²	難燃基準
アルミニウム	2.7	150～200	56～74	70	600～900	不燃性
鋼材 (ss-41)	7.8	400～500	51～64	209	1500	不燃性
ポリエステル FRP	1.8～1.9	100～480	167～252	8～40	40～120	準難燃性
フェノール FRP	1.4～1.8	100～400	214～222	8～40	40～120	準不燃性
硬質塩ビ	1.4	40～70		3	4～5

図 17 耐食煙突

図 18 ベンチ (RTM)

図 19 屋根 (スクリーンブト)

図 20 新幹線 (あさま) 空調ダクト

図 21 送電線カバー

度、比剛性に優れ、成形が容易でデザインの自由度がある。

- ②用途：建設機械、住宅用機器、船舶、自動車、車両、タンク容器、工業材料など

(1) FRP の成形方法

FRP の主な成形法には次のような各種の方法がある。成形品の形状、寸法精度、物性、数量、コストなどを勘定して適当な成形方法が選択される (図 11～16)。

(2) フェノール FRP とは

フェノール FRP とは、繊維 (ガラス繊維、カーボン繊維) を強化材とし液状レゾール型フェノール樹脂をマトリックスとした複合材料をフェノール FRP という。

特徴としては軽量でポリエステル FRP と同様な成形法が可能であり、難燃、耐熱性に優れているため、ポリエステル FRP 及び金属の代替が可能である (表 3)。

(3) フェノール FRP の特徴

1) 高難燃性

フェノール FRP はプラスチックの中で最も燃え難い材料で、建築基準法の規定で「準不燃」、運輸省法では「不燃性」のグレードを取得でき、また酸素指数も高いことから、各種試験で高い難燃性能を示す。

①建築関係

フェノール FRP は、建設省告示 1231 号に規定する準不

燃に合格しています。また、準不燃の通則認定を取得している (9 社)。

認定番号：準不燃 (通) 第 2028 号

申請者：社団法人強化プラスチック協会

②鉄道車両関係

フェノール FRP は、鉄運 81 号による燃焼試験の不燃性に合格しています。

登録番号：車材燃試 3-734 K

(社団法人日本鉄道車両機械協会において試験実施)

2) 低発煙性

フェノール FRP は、燃焼時は極めて発煙性が低く、人体に悪影響を及ぼす有害ガスの発生はしない。

3) 耐熱性

他の FRP と比較して、高温時において高い強度保持率を示す。

4) 耐薬品性

フェノール FRP は、耐酸性に優れて、特に高温での耐酸使用に適している。

(4) フェノール FRP の施工

①耐食煙突：フィラメントワインディング法 (図 17)

②ベンチ：レジニンジェクションホウ (図 18)

③屋根：スクリーンブト法 (図 19)

④空調ダクト：ハンドレイアップ法 (図 20)

独立気泡

連続気泡

図 22 気泡構造

⑤送電線カバー：引き抜き成形法（図 21）

5.2 発泡用フェノール樹脂

(1) 発泡体とは

プラスチックを何らかの方法で発泡または多孔質化したものが発泡体であり、気体が固体に分散した状態をいう。

1) 代表的な発泡体

- ・ポリウレタンフォーム
- ・ポリスチレンフォーム
- ・ポリエチレンフォーム

2) 発泡体の特徴

- ①長所：軽量，成形性・複合化が可能，可とう性。
- ②短所：耐熱性の低下，燃え易くなる。

3) 気泡構造（図 22）

①独立気泡構造

気泡膜が密閉され内部に発泡ガスを封じ込めたもの

②連続気泡構造

気泡膜が完全でないものやピンホールにより連通化した気泡をいう。

(2) 発泡用フェノール樹脂の種類

フェノール樹脂を使用した発泡体はフェノール樹脂の特徴である耐熱性や難燃性を利用し様々な分野で用途展開が図れる。

1) フェノールフォーム

レゾール型フェノール樹脂に気泡調整剤としての界面活性剤（整泡剤）および低沸点溶剤（発泡剤）と酸性硬化剤を混ぜ合わせることで，フェノール樹脂の縮合反応が始まり，この縮合熱により発泡剤が気化し，フェノール樹脂が 3 次元架橋しフェノールフォームを得ることが出来る（図 23, 24）。

2) フェノールウレタンフォーム

ノボラック型フェノール樹脂をベースに気泡調整剤としての界面活性剤（整泡剤）および低沸点溶剤（発泡剤）と架橋剤としてイソシアネートを付加重合し，この重合熱により発泡剤が気化し，ウレタン架橋したフェノールウレタンフォームを得ることが出来る（図 25, 26）。

(3) 発泡用フェノール樹脂の特徴

- ①難燃性：耐火性・耐炎性に優れる。
- ②耐熱性：高温寸法変化に優れる。
- ③環境対応：ノンホルムアルデヒドタイプ。（フェノールウレタンフォーム）
- ④高断熱性：微細な独立気泡による高断熱性能を示す。
- ⑤生産性：硬質ポリウレタン発泡機が使用可能。（フェ

図 23 レゾール型フェノール樹脂の酸硬化

図 24 フェノールフォームの原料組成

図 25 ノボラック型フェノール樹脂のイソシアネートとの架橋

図 26 フェノールウレタンフォームの原料組成

ノールウレタンフォーム)

(4) 発泡方法・設備

フェノールフォーム，フェノールウレタンフォームは共にブロック発泡，注入発泡，連続ラミネート発泡，現場スプレー発泡が可能である。

一般に発泡機を使用して，いずれの発泡方法も原料を混合して吐出させるまでは共通であり，その後，どの空間で発泡硬化させるかが変わってくる。発泡機には原料の性状や用途に応じて高圧タイプと低圧タイプが使用される（図

図 27 高圧発泡機

図 28 低圧発泡機

図 29 スプレー発泡機

製造方法		用 途
ブロック発泡 (スラブ発泡)		生花用剣山 スポンジ
注入発泡		クリーンパネル 冷蔵庫
モールド発泡		配管保温材 シートクッション
連続ラミネート		金属パネル 金属サイディング 外壁パネル
スプレー発泡		現場吹き付け 配管の断熱

図 30 発泡方法と用途

27～29)。

1) ブロック（スラブ）発泡方法

ブロック（スラブ）発泡方法は連続法，バッチ法いずれも可能であり，ブロック状または連続の食パン状に発泡させる方法である。

2) 注入発泡

一般に多段プレスを使用してパネルの上下に面材を挟み，この空間に発泡体を注入する方法である。

3) 連続ラミネート発泡

連続ラミネート発泡は基本的にバッチ式のサンドイッチパネルを製造法を連続的に行う方法である。このために一般にダブルコンベアーを使用する。使用できる面材の選択幅が広がり製品の多様化に対応できる方法である。

4) スプレー発泡

スプレー発泡は2成分原液を小型高圧発泡機でスプレーさせるもので，50～100 mの加熱ホースを装着し，あらゆる現場で施工できる方法である。

(5) 発泡方法と用途（図 30）

フェノールフォーム，フェノールウレタンフォームの主な用途は断熱材であり，従来の断熱材であるウレタン，スチレンフォームやグラスウールと競合する分野もある。

1) ブロック（スラブ）発泡

大型ブロック（スラブ）状に発泡して，所定の形状に裁断して使用する。用途としてはパイプカバーや定尺ボード，花材用の剣山などに使用される。

2) 注入発泡

注入発泡で生産された発泡体の主な用途は冷凍冷蔵庫や工場や事務所棟，クリーンルームなどに使用される。

3) 連続ラミネート発泡

連続ラミネート方式で生産された発泡体は各種の面材と複合させることで，製品形態は一般ボード，サンドイッチパネル，金属サイディングなどがある。これらは冷凍冷蔵庫，断熱雨戸，各種屋根，外壁材として使用される。

4) スプレー発泡

現場で施工が可能であるスプレー発泡はシームレスな断熱層の形成が最大の特徴であり，住宅断熱（結露防止），農水産物倉庫断熱，冷蔵庫などに使用される。

(6) 発泡体の特性

発泡体の特性はその製造方法，用途によって異なるが断熱材としての発泡体特性の特長は難燃性であり，他種プラスチックフォームに比べ耐火性，耐炎性に優れた難燃性を示す（表 4. 図 31）。

(7) フェノール樹脂発泡体の施工

①注入発泡（図 32）

②スプレー発泡（図 33）

③ブロック発泡（図 34）

④金属パネル（図 35）

⑤配管材（図 36）

表 4 発泡体特性比較

項 目	単 位	フェノール フォーム	フェノールウレタン フォーム	ポリウレタン フォーム	ポリスチレン フォーム
密 度	kg/m ³	40	35	35	30
熱伝導率	W/m・K	0.022	0.018	0.018	0.030
圧縮強度	N/cm ²	15	18	18	20
耐熱温度	℃	150	120	80	60
燃焼性	JIS A-1321	2 級	2 級	該当せず	可燃

ポリウレタンフォーム

フェノールウレタンフォーム

フェノールフォーム

図 31 燃焼性の比較

図 32 注入発泡

図 33 スプレー発泡

図 34 ブロック発泡

図 35 金属パネル

図 36 配管材

5. 今後の展望

フェノール樹脂は長い歴史の中で、あらゆる分野で使用されてきたが、今後もフェノール樹脂の需要の増加を図るために樹脂の特長を生かしつつ環境問題やエネルギー問題にも考慮し新たな用途展開をする必要がある。

参考文献

- 1) Knop, A. and Pilato, L. A.: フェノール樹脂 (1987 第2版), プラスチックス・エージ
- 2) 岩崎和男: 発泡プラスチック技術総覧 (1989), 情報開発