

フェノール樹脂の架橋ネットワーク不均一性

住友ベークライト¹・東大物性研² ○和泉篤士^{1,2}・中尾俊夫²・柴山充弘²

[緒言] フェノール樹脂は世界で初めて人工的に合成されたプラスチックであり現在も広範囲に利用されているが、その高次構造は未だ十分に解明されていない。樹脂の更なる高性能化のために、我々はフェノール樹脂における架橋ネットワーク不均一性の把握という未解決課題に取り組んでいる。今回、ゲル化過程の不均一性について解析した。

[実験] シュウ酸(OX)存在下、フェノール(PhOH)とホルムアルデヒド(HCHO)を、仕込みモル比 PhOH/HCHO/OX=1.0/1.2/0.01 で100°Cで重合した。樹脂は反応時間 50, 100, 150, 200, 300, 450min において回収、水中でミキサー粉砕洗浄後、70°Cで減圧乾燥した。固体¹³C NMR スペクトルは、日本電子製 JNM-ECA400 を用い、¹³C-MAS 法により測定した(プローブ:JEOL CP/MAS プローブ, 試料管:3.2mmφ, パルス幅:45°パルス, 積算回数:1024, 測定温度:約 24°C(室温), 試料回転数:20kHz)。小角 X 線散乱(SAXS)測定は SPring-8 BL03XU ビームラインで実施した(試料-検出器間距離:1.1m, X 線波長:0.1nm, 検出器:Rigaku R-AXIS VII++)。

[結果と考察] 反応時間 50, 100min では THF 可溶樹脂、150min 以降では THF 不溶のゲル化物を得た。固体 NMR スペクトルから推算した樹脂中の CH₂ 結合と PhOH 核の mol 比の変化(図 1)からは、反応時間とともに CH₂/PhOH 比の増加が観察されたが、ゲル化による明確な挙動変化はなかった。一方、THF 溶液もしくは THF 平衡膨潤ゲルの SAXS プロファイル(図 2)からは、ゲル化による散乱関数の変化が明確に捉えられた。可溶樹脂(50, 100min)の散乱関数は Ornstein-Zernike(OZ)式により fitting が可能であった。一方、ゲル化 150-450min の散乱関数は OZ 式に架橋不均一性を示す項として Squared-Lorentz (SL)式を加えることで fitting が可能であった。すなわち、フェノール樹脂架橋ネットワークの不均一性がゲル化初期過程に発生することが SAXS により明らかとなった。

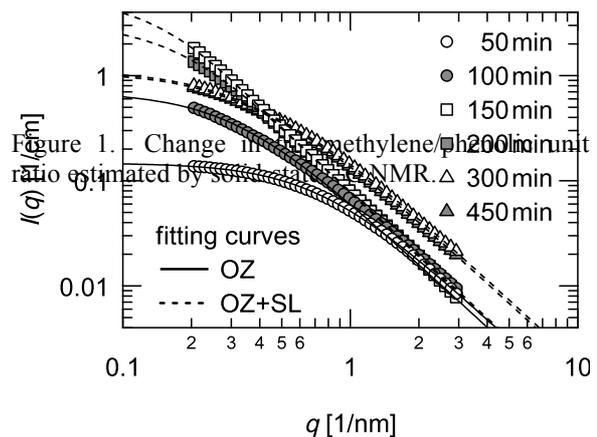
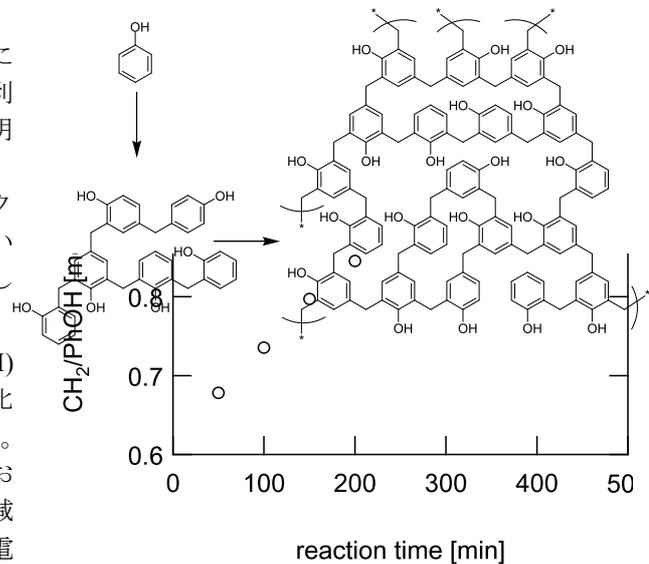


Figure 2. SAXS curves of phenolic resins: 50-100 min, 7wt% solution; 150-450min, 7-13wt% THF-fully swollen gel.

Inhomogeneity of cross-linked phenolic resins

Atsushi IZUMI^{1,2}, Toshio NAKAO², and Mitsuhiro SHIBAYAMA² (¹Sumitomo Bakelite Co., Ltd., 1-1-5 Murotani, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2241, JAPAN, ²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, JAPAN). ²Tel: +81-4-7136-3429, Fax: +81-4-7134-6069, E-mail: a-izumi@issp.u-tokyo.ac.jp

Key Word: phenolic resins / network polymer / inhomogeneity / small-angle x-ray scattering / solid state nmr

Abstract: To elucidate inhomogeneity of cross-links of phenolic resins, their gelation processes were analyzed

by small-angle X-ray scattering and solid state NMR.