

## 14 フェノール樹脂を活用したソフトナノマテリアルの開発

鷲家洋彦, 富田友樹

### 1 目的

工業用ゴム材料に求められる機能は年々高くなる一方、新たな種類のゴムが出現していないため、異種材料のブレンドで産業界の多様なニーズに応えている。

当センターでは、優れた耐油性を有するニトリルゴム (NBR) と優れた耐熱性・難燃性を有するフェノール樹脂のブレンド技術に着目した。NBR は加硫剤を添加、加硫成形により、ゴム分子間に三次元網目構造を形成する。フェノール樹脂もゴムと同様に三次元網目構造を形成する。また、NBR とフェノール樹脂は、それぞれの溶解度パラメーターが近く相溶性が良好である。そのため、NBR に少量のフェノール樹脂を添加、樹脂架橋させることは公知である。一方、フェノール樹脂の靱性を改良するため、NBR 等の外部可撓化剤を添加することも知られている。

そこで、NBR の加硫速度とフェノール樹脂の硬化速度を制御し、NBR/フェノール樹脂複合材料を開発した<sup>1)</sup>。しかし、NBR 中でフェノール樹脂を増量かつ高度に相溶化させると、デュロメータ硬さ A95 以上の非常に硬度の高い複合材料になり、ゴムの特長であるゴム弾性が失われる問題があった<sup>2)</sup>。本研究では、ゴム本来の柔軟性を有する NBR/フェノール樹脂複合材料の作製と、その物性について評価を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 NBR/フェノール樹脂複合材料の作製

NBR (結合アクリロニトリル量 40.5%) 100 重量部に対し、フェノール樹脂とその他の配合剤を表 1 の配合で計量し、オープンロールで混練、コンパウンドを得た。次に、コンパウンドを加硫温度 160、加硫時間 20 分、圧力 10MPa でプレス成形を行い、NBR/フェノール樹脂複合材料 (以下、複合材料) を得た。

表 1 複合材料の配合

試料名	N0	N10	N20	N30	N40
NBR	100	100	100	100	100
フェノール樹脂	0	10	20	30	40
ステアリン酸	1	1	1	1	1
架橋剤	4	4	4	4	4

(重量部)

### 2.2 物性評価

複合材料の引張強さと伸びは材料試験機を用いて評価した。測定方法は、JIS K 6251 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方) に準拠した。硬さはタイプ A デュロメータを用いて評価した。測定方法は JIS K 6253 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴム 硬さの求め方) に準拠した。

複合材料中のフェノール樹脂の分散状態は、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。また、複合材料の可視光の透過率は、紫外可視分光光度計を用いて、厚さ 0.5mm の試料を評価した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 複合材料の機械的特性

フェノール樹脂の添加量に対する複合材料の引張強さと伸びの関係を図 1 に、硬さを表 2 に示す。

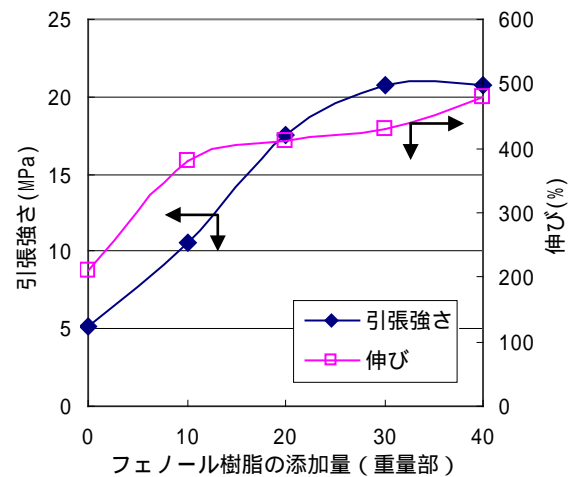


図 1 フェノール樹脂の添加量に対する複合材料の引張強さと伸び

表 2 複合材料の硬さ

試料名	N0	N10	N20	N30	N40
硬さ	A58	A56	A61	A62	A65

NBR のみの N0 の引張強さは 5.2MPa、伸びは 210% であった。フェノール樹脂を増量すると、複合材料の引張強さ、伸びとも上昇する。フェノール樹脂を 30 重量部配合した試料 N30 では、引張強さは 20.7MPa、伸びは 430%に向上した。通常の工業用ゴム製品では、黒

色のゴムにはカーボンブラック、カラーのゴムにはシリカ等の補強性フィラーが配合されている。本研究では、これらの補強性フィラーを用いず、フェノール樹脂の樹脂架橋により NBR を補強している。加熱プレス工程の熱と圧力によって、架橋剤が反応し、ゴム分子間に三次元架橋構造を形成する。同時に、硬化剤が反応しフェノール樹脂の分子間にも三次元架橋構造が形成する。引張強さと伸びが向上する要因は、これら 2 つの三次元架橋構造が同時に形成することによると考えられる。さらに、配合剤に黒色のカーボンブラックを使用していないため、シリカ配合のゴムと同様、任意の色に着色することができる。

表 2 に示すとおり、フェノール樹脂を増量すると複合材料の硬さは上昇する。フェノール樹脂を 30 重量部配合した試料 N30 の硬さは A62 であった。標準的なゴムの硬さは A60 であることから、試料 N30 はゴムの柔らかさを発現した。

当初、結合アクリロニトリル量(以下、結合 AN 量)50.0%のニトリルゴムについて、試料 N30 と同様の配合で評価した結果、その硬度は A95 以上であり、非常に硬い材料であった。本研究では、結合 AN 量を 50.0%から 40.5%へ 10%減らした NBR を用いることにより、複合材料の硬さは 30 ポイント以上低下した。これは、複合材料中におけるフェノール樹脂の分散径の違いによるものと考えられる。結合 AN 量が 50.0%の場合、複合材料中のフェノール樹脂の分散径は数 nm であったが、結合 AN 含量が 40.5%の場合、後述するようにその分散径は 10~20nm であった。

### 3.2 複合材料中のフェノール樹脂の分散状態

図 2 に試料 N30 の TEM 像を示す。TEM 像のコントラストを強くするため、試料は予めオスミウム染色処理を行った。四酸化オスミウムは強力な酸化剤で NBR の炭素-炭素二重結合に付加する性質があるため、TEM 像中の濃い部分は NBR、それ以外の淡い部分はフェノール樹脂であると考えられる。図 2 には、フェノール樹脂に起因する淡い部分があり、その大きさは 10~20nm である。TEM 観察の結果、複合材料中でフェ

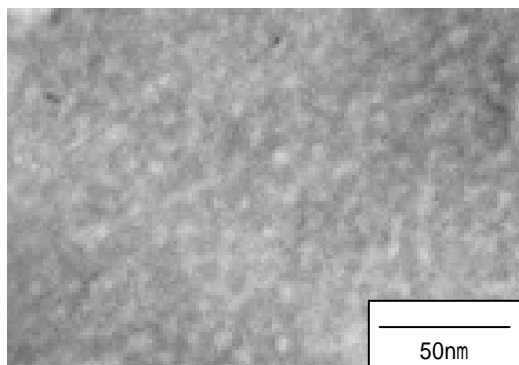


図 2 試料 N30 の TEM 像

ノール樹脂が数十 nm オーダーの分散径で均一に分散していることが明らかになった。

### 3.3 複合材料の透過率

図 3 に試料 N30 の厚さ 0.5mmにおける透過スペクトルを示す。TEM 観察の結果、試料 N30 ではフェノール樹脂が可視光より十分に小さい 10~20nm の分散径で複合材料中に分散した。その結果、600~800nm の領域において可視光が透過した。通常の補強性フィラーであるカーボンブラックは、一次粒子径は数 nm~数十 nm であるが、凝集するため可視光は透過しない。そのため、透明性は複合材料の特徴である。

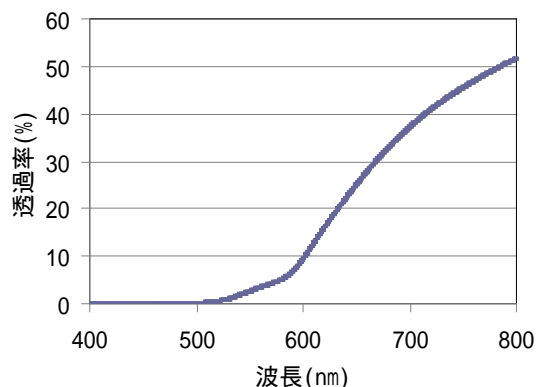


図 3 試料 N30 の透過スペクトル

## 4 結論

NBR/フェノール樹脂複合材料を作製した。フェノール樹脂を 10~40 重量部配合した結果、その機械的特性は引張強さ 10~20MPa、伸び 250~500%、硬さ A56~A65 であり、ゴム弾性を示した。

複合材料中のフェノール樹脂の分散径は 10~20nm であった。フェノール樹脂が NBR 中にナノオーダーで分散した結果、得られた複合材料は可視光が透過する特徴を有した。

## 5 参考文献

- 1) 鷲家洋彦, 平瀬龍二, 長谷朝博, 出羽保孝, 小林幹至, 清水修, 第 16 回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 105 (2007)
- 2) 特開 2007-291254

## 6 謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構「平成 20 年度シーズ発掘試験」の一環として、スターライト工業株式会社と共同で実施したものである。

(文責 鷲家洋彦)

(校閲 柏井茂雄)