

# 合成樹脂セメント

大阪大学工学部応用\*  
化学教室八浜研究室

庄野利之

合成樹脂セメントと云う言葉が最近聞かれるようになってきた。合成樹脂をセメントベースとして利用しようとする考は戦前からあり、常温硬化性石炭酸樹脂等が利用されていた。これが特に最近になって問題となつてきたのはこの合成樹脂セメントと云う言葉の中に従来と全く異つた新しい合成樹脂が強く押し出されてき、そのすぐれた特徴ある諸性能が近代的な化学工業の要求にマツ

ちしたためと見なければならぬ。即ちこれらはフラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等である。

そこで、この解説では特にフラン樹脂、エポキシ樹脂を中心とした樹脂セメントについて述べてみたい。

先ずはじめに合成樹脂セメントとして利用されている主要な合成樹脂の諸性能を表示する。(第1表)

第1表 合成樹脂セメントの諸性質

樹脂名	比重	抗張力 (lbs/in <sup>2</sup> )	弾性 ジュラス (10 <sup>5</sup> lbs/in <sup>2</sup> )	屈曲強度 (lbs/in <sup>2</sup> )	圧縮強度 (lbs/in <sup>2</sup> )	硬度 (ロック ウエル)	熱膨脹率 (10 <sup>-5</sup> /°C)
石炭酸樹脂(アスベスト充填)	1.70	4,500	18.8	6,500	11,500	R-100	3.3
フラン樹脂(アスベスト充填)	1.70	3,500	15.8	7,500	11,500	R-100	3.3
ポリエステル樹脂(ガラス充填)	1.90	30,000	20	35,000	45,000	M-110	2.0
エポキシ樹脂	1.19	8,500	6.6	21,000	19,000	M-100	6.7

一般に合成樹脂セメントは常温硬化性の液状樹脂液でこれに硬化剤及び充填剤を混合し、煉瓦その他の構造材料の接着、充填、含浸に用いられるのが普通である。使用例として人絹工場の場合を示すと次の様な場所に使用されている。(第3表)

## フラン樹脂セメント

莫大な農産廃物を処理する米国ではフルフリアルコールはポンドあたり20セント内外という安価な原料であるためにフルフリアルコール樹脂(フラン樹脂)は現在使用されているプラスチック中の最も安価なものの中に入れられており、しかも熱安定性が良好で耐薬品性が良いためにその用途は急激に増大しつつある。このフルフリアルアルコール樹脂を使用する耐腐蝕性樹脂セメントは炭素、珪砂粉末のような無機充填剤とフルフリアルアルコール初期縮

第2表 合成樹脂セメントの耐薬品性

	温度 (°F)	石炭酸樹脂 (アスベスト充填)	フラン樹脂 (アスベスト充填)	ポリエステル樹脂 (ガラス充填)	エポキシ樹脂
稀 硫酸類	70	◎	◎	◎	◎
	140	◎	◎	◎	◎
	200	◎	◎	◎	◎
濃 硫酸類	70	●	●	◎	◎
	140	●	●	◎	◎
	200	●	●	◎	◎
アルカリ性	70	▲	◎	◎	◎
	140	▲	◎	◎	◎
	200	▲	◎	◎	◎
塩類 (中性)	70	◎	◎	◎	◎
	140	◎	◎	◎	◎
	200	◎	◎	◎	◎
塩類 (アルカリ性)	70	▲	◎	◎	◎
	140	▲	◎	◎	◎
	200	▲	◎	◎	◎
乾燥した Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	◎	◎	◎	◎
	140	◎	◎	◎	◎
	200	◎	◎	◎	◎
湿った Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	◎	◎	◎	◎
	140	◎	◎	◎	◎
	200	◎	◎	◎	◎

◎ 耐薬品性完全  
 ○ わずかに腐蝕されるが使用可能  
 ● 腐蝕のため使用に差支あり  
 ▲ 使用不能  
 ■ 完全に分解される

\* 都島区東野田町9

第3表 人絹工場の一例

装置名	大きさ (feet)	基 材	不透過層	合成樹脂セメントの種類	煉瓦厚 (inch)
收容タンク類	42×14×8	コンクリート	可塑化硫黄	石炭酸樹脂	6.5
矯正タンク類	26×5×10	〃	〃	〃	〃
マグナタンク	径 15×6	熔接鋼	ゴム	フラン樹脂	4

装置名	大きさ	基 材	不透過層	合成樹脂セメントの種類	煉瓦厚 (inch)
蒸 発 器	10×4×5	コンクリート	可塑化硫黄	石 炭 酸 樹 脂	"
結 晶 タ ン ク	5×4×6	"	"	"	"
濾 液 槽	5×4×6	"	"	"	"
紡 糸 タ ン ク	25×5×8	熔 接 鋼	塩化ビニル	フ ラ ン 樹 脂	6.5
蒸 解 罐	徑 12×6	"	ゴ ム	"	8
ブ ロ ー ピ ッ ト	50×6×6	コンクリート	可塑化硫黄	石 炭 酸 樹 脂	"
水 洗 タ ン ク	25×12×9	"	"	フ ラ ン 樹 脂	"
煙 管 (深さ 2~10 幅 2~8)	全長 1,400	"	"	硫 黄 セ メ ン ト	4
煙 突	高さ 200	煉 瓦	"	石 炭 酸 樹 脂	"
床と溝 (紡糸工場、ケー キ 水洗工場)		コンクリート	"	硫黄セメントとフラン樹脂	2.25
マ ン ホ ー ル	10×10×9	"	"	硫 黄 セ メ ン ト	4
廃 水 中 和 槽	100×40×7	"	"	石 炭 酸 樹 脂	8

合物及び酸触媒を混合することによつて得られる。その性質は従来から存在する石炭酸系のものとよく似ているが耐アルカリ性の面で特に石炭酸系のものよりもすぐれている。その用途は特に耐薬品性を必要とする化学装置の建設に使用され、製鉄工業、紙パルプ、人絹工業、製菓食品工業等に広く応用されている。

炭素粉末を充填して硬化せしめたフルフリアルコール樹脂セメントの性能を次に示す。(第4表)

第4表 炭素粉末を充填したフラン樹脂セメントの性質

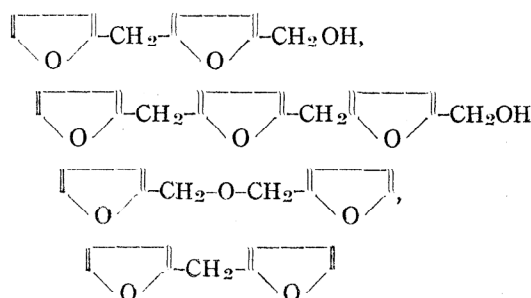
抗 張 力 (lbs/in <sup>2</sup> )	1,500
圧 縮 強 度 (lbs/in <sup>2</sup> )	12,000
屈 曲 強 度 (lbs/in <sup>2</sup> )	1,500
接 着 強 度 (Wire-cut acid brick (lbs/in <sup>2</sup> ))	500~750
膨 脹 係 数	6~18×10 <sup>-6</sup>
最 高 使 用 可 能 温 度 (°F)	300~380
電 気 抵 抗 4.420 hm, cm~254 meg ohm, cm	
密 度 (lbs/ft <sup>3</sup> )	90~95
吸 水 率 (%)	<0.5
加 工 時 間 (分)	50°F 90
	70°F 60
	80°F 30
硬 化 時 間 (時 間)	60°F 48
	70°F 20
	80°F 12

セメントに使用するフルフリアルコール樹脂初期縮合物の製法として代表的な例を述べると、フルフリアルコール 4.8kg、30%フォルマリン 3kg を混合し約10%の磷酸水溶液 500cc を加え 100°C に 2 時間加熱後正確に中和、減圧で水分を除去し、初期縮合物 5kg を得る。この初期縮合物をフルフリアルコール 5kg に溶解し、セメントとして使用する際にはこの溶液即ち合成樹

脂セメント 1kg に例えば炭素粉末 2kg と硬化剤として p-トルエン スルホン酸 50g とを混合するのである。

一般にフルフリアルコールは無機、有機すべての酸性物質の作用によつて暗黒色の粘稠な樹脂状物質となりその樹脂化の速さは勿論反応温度に支配されるが、少くとも樹脂化の初期段階は酸性物質の水素イオン濃度に比例する。一般に急激な発熱をとまなうために大規模の製造ではこの点に注意して行わねばならない。セメントとする場合はいずれの場合も一たん初期縮合物を作つたのちに加工する。この初期縮合物にあらためて酸触媒を加えるとゴム状となり、遂には黒色の光沢ある硬い不溶不融性の状態となる。セメントとして使用する場合、即ち室温でこの変化を起せしめる必要のある場合には使用する酸の ionization constant が少くとも乳酸 (1.38×10<sup>-4</sup>; 25°C) より大である必要がある。

硬化剤として用いられるのはスルホン酸系統のものであるが、ベンゼンスルフォニルクロライド及び三塩化醋酸を同時に使用した場合には特に収縮が少いと云われている。硬化の機構は複雑であるために明らかではないが初期縮合物中には次のようなフラン化合物、即ち

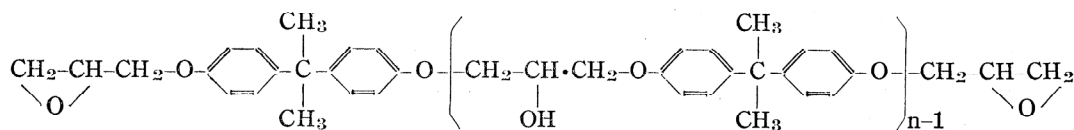


及び CH<sub>3</sub>CO CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOH が含まれて居ることから一部フラン核の開裂を含む複雑な網状結合が考えられ、フラン核の二重結合もこの網状化にあずかっているもの

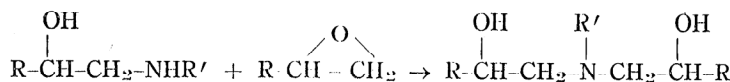
と考えられる。

### エポキシ樹脂セメント

エポキシ樹脂をベースとする合成樹脂セメントは1950年以降急激に発展してきたものであり、軽量であるため特に耐腐蝕構造物の建設に広く用いられつつある。このセメントを使用するとコンクリート面を400 (lbs/in<sup>2</sup>) 以上の力で接着することが出来、250°F 以下では変形しないものも作られているためにコンクリート床の耐腐蝕という面での利用が大きい。特に金属と金属、ゴムと金属、ゴムと合成樹脂等の平滑な面の接着に最も適してい



硬化剤としては無水フタル酸、無水マレイン酸、苛性ソーダ、ピペリジン、メラミン等の有機第1級アミン類が使用され、第1級アミンは次のように2個のエポキシ基を結合せしめるものと考えられるので分子中に2個の



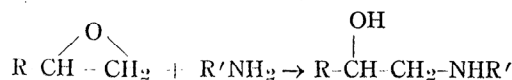
この網状化の反応は何等の揮発性副生物をも生じないので硬化に際しての体積収縮も0.5~2%程度のもので

るのでこの方面での用途も大きい。金属と金属間の接着力は軽合金でも5,000~6,000 (lbs/in<sup>2</sup>) に達する。

エポキシ樹脂は一分子中にエポキシ基を少なくとも2個持っているような化合物を初期縮合物とする合成樹脂であり、通常は2個のフェノールとエピクロロヒドリンとを苛性アルカリの存在下に反応させることによつて得られた初期縮合物を多塩基酸無水物、無機又は有機塩基で硬化せしめる。

2個フェノールとしては、ジフェニロールプロパン(ビスフェノール A) が一番広く用いられエピクロロヒドリンとの反応生成物は次のような型であると考えられる。

アミノ基を含むようなものを硬化剤として使用すると網状構造が生成して硬化が完結する。



あり、このためにセメントとして使用するのには非常に好都合である。

## 合成樹脂の塗料への應用

東亞ペイン K K\*

研究係長 津島龍太郎

合成樹脂は近年非常に発達し、成型品、接着剤、塗料として、又繊維、皮革、紙等に加工されて我々の生活のあらゆる部面に滲透し、その利用面は年々広がりつつある。塗料の面に於ても昔は油や天然樹脂、ゴムその他の天然物が主として用いられていたが、合成樹脂を使用する様になつてからその性質は一段と向上し、殊に戦後に於ける進歩は目覚ましいものがある。

合成樹脂は種々の低分子化合物から化学反応によつて得られる高分子物質であつて、その原料化合物の種類、配合割合、製造方法により自由にその性質を変える事が出来、その生成物は夫々多くの優れた特徴を備えているが、反面に於て色々な欠点をもっている。従つてこれを

塗料に使用する場合には塗料として適した性能の物を選び又塗料に適する様に育て、行く事が必要である。然し場合によつては新しい塗装方法の研究により樹脂の特徴を活かす事も出来るのである。

### (1) 油性塗料への反応

塗料が塗られる時には必ず流動性を持つ事が必要であつて、この流動的性質によつて物体面を均一に覆い物体を保護、美装するのである。塗料の原料の内最も代表的な物は油脂であつて、その内乾性油は最初液体の状態の物を塗装し、時間の経過と共に空気中より酸素を吸収し乾性油中の二重結合の部分に添加して酸素による橋渡しが行われ網状の結合を行う事によつて乾燥し強靱な皮膜を型成する。油は又顔料をよく潤おす性質を持つていて

\*此花区高見町1丁目