

環境配慮型鋳造型法の開発 (2)

—新規硬化剤による注湯時硫黄酸化物発生の低減化—

矢澤貞春*¹ 地形祐司*² 原田雅典*³ 北野政明***¹ 山口大造***¹ 原亨和***¹, ***²

Study on Molding Processes with Environmental Consideration(2)

— SOx Decreasing from Mold with New Reforming Agent —

YAZAWA Sadaharu*¹, JIGATA Yuji*², HARADA Masanori*³,
KITANO Masaaki ***¹, YAMAGUCHI Daizo***¹, HARA Michikazu***¹, ***²

抄録

フラン樹脂を用いた鋳型作製時に発生する硫黄酸化物を削減するため、樹脂の改良を試みた。フラン樹脂に架橋を促進する物質を加え「固体酸」で処理したものをを用いて鋳型試験片を作製し、アルミ合金を注湯し硫黄酸化物の発生量を調べたところ、硫黄酸化物の発生量が減少することがわかった。

キーワード：鋳型, フラン樹脂, 固体酸

1 はじめに

フラン樹脂鋳型は他の有機系バインダーに比べて多くの利点があり、取扱いが簡単であることから、多品種少量生産の鋳物工場に多く使用されている。しかし、注湯時に鋳型から発生する硫黄酸化物が大きな問題になっている。

固体酸は、東京工業大学 原研究室において、硫酸代替プロセス用触媒として開発^{1)~3)}され、現在、東京工業大学や神奈川科学技術アカデミーにおいて固体酸の性質や反応特性及びバイオでディーゼル開発に向けた応用研究^{4)~7)}が行われている物質である。前報⁸⁾では、この固体酸を用いて、市販フラン樹脂を改質したところ、市販フラン樹脂の強度が増加したことを報告した。本報では、

注湯時の硫黄酸化物発生の原因となる硬化剤を減らしても強度を保てる樹脂の開発について検討した。

2 実験方法等

2.1 硬化促進物質の添加による樹脂の改良

使用した固体酸は、神奈川科学技術アカデミーにおいて合成されたものを使用した。

また、樹脂に架橋効果が期待されるようなフェノール基・アルコール基等を持つ物質（以下、硬化促進物質とよぶ）を加え、フラン樹脂を変性した樹脂を用いて鋳型試験片を作製し、圧縮強度を調べた。当初、市販フラン樹脂に常温で硬化促進物質を加えた樹脂を作製したが、常温では溶解性が悪く、また固体酸を加え加熱すればさらなる架橋反応の促進も期待されたことから、市販樹脂に硬化促進物質と固体酸を添加し、前報⁸⁾にて報告した方法により加熱して改質を行った。

（1昼夜放置すると固体酸が沈澱するため、前報¹⁾で示したろ過は行わず、上澄み液のみ使用

*¹ 技術支援室

*² 化学・環境技術部

*³ 材料技術部

***¹ 神奈川科学技術アカデミー

***² 東京工業大学

した。)

2.2 改質樹脂による硬化剤削減の可能性

市販フラン樹脂に硬化促進物質を加え、固体酸処理を行ったものを行わないものとの、硬化剤を減らした場合の圧縮強度の変化を調べた。また、比較のため、市販フラン樹脂に硬化促進物質を加えず、固体酸処理のみをおこなった樹脂における、硬化剤を減らした場合の圧縮強度の変化も調べた。

2.3 鋳型からの硫酸化物発生量調査実験

市販のフラン樹脂・硬化剤を用いて、前報⁸⁾に示した方法と同様に図1の形状の注湯実験用鋳型を作製した。また、硬化促進物質としてレソルシノールを12.5%加えて固体酸で改質した市販フラン樹脂と市販硬化剤を30%削減して加え作製した混練砂を用い、同様な形状の鋳型を作製した。これらの鋳型それぞれに、650℃のアルミ合金(ADC12)を図1の空洞部に注湯し、237mm×237mm×195mmの金属製容器に入れ、1分後の硫酸化物濃度をガス検知管(ガステック製、二酸化イオウ用No.5M)にて測定した。

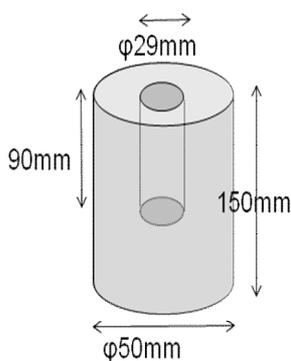


図1 注湯実験用鋳型

3 結果及び考察

3.1 硬化促進物質添加による樹脂の改質

3.1.1 硬化促進物質添加による樹脂の改質

図2に添加する硬化促進物質を変えて固体酸処理を行った樹脂を用いて作製した鋳型試験片の圧縮強度を示す。アルコール基やフェノール基など反応性の官能基を2つ以上持つ化合物(A:2-メ

チルレソルシノール, B:5-メチルレソルシノール, C:レソルシノール, D:4-ヒドロキシベンジルアルコール, F:2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール)は添加量を増すと強度が増したが、G:α-ナフトール, E:2-メトキシ-4-メチルフェノール等、-OH基等を1つしか持たないものはオリゴマーを架橋させるより、樹脂鎖の伸張を終了させてしまうためか、添加量を2.5%から12.5%に増加させると強度が低下した。一方、反応性官能基を2つ以上持つ物質については、添加量の増加と共に圧縮強度も増加した。

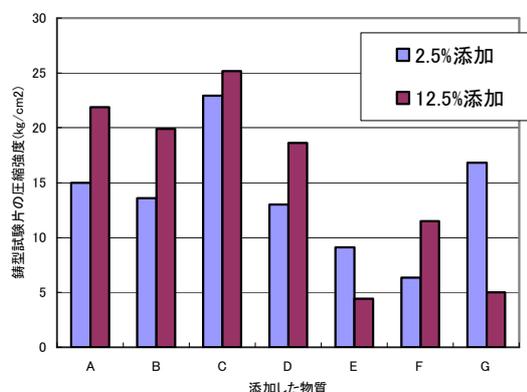


図2 硬化促進物質を加え固体酸処理を行った場合の強度変化

(A:2-メチルレソルシノール, B:5-メチルレソルシノール, C:レソルシノール, D:4-ヒドロキシベンジルアルコール, E:2-メトキシ-4-メチルフェノール, F:2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール, G:α-ナフトール)

3.1.2 改質樹脂による硬化剤添加量の削減

図2より、もっとも硬化促進物質を添加して改質の効果の見られたレソルシノールを12.5%添加した場合(C)と硬化促進物質を添加しない場合について、硬化剤を削減した場合の鋳型強度の変化を検討した。図3にその結果を示すが、硬化剤を20%減少させた程度では、強度はあまり変化しなかったが、30%減少させると大きく強度が低下したが、20kg/cm²以上とかなりの強度を保っていた。また、硬化促進物質を加えない場合においては、固体酸処理を行った方が、行わない場合よりも鋳型強度の低下は少なかった。

3.1.3 鋳型からの硫黄酸化物発生量調査実験

市販樹脂を用いて 2.3 に示す方法でアルミ溶湯を注湯したところ、改質せず、硬化剤も削減しない場合の硫黄酸化物濃度が 775ppm であったのに対し、レソルシノールを添加し、固体酸で改質した樹脂を用い硬化剤を 30%削減して作製した混練砂を用いて作製した鋳型に注湯を行った場合の硫黄酸化物濃度は、275ppm であった。

4 まとめ

市販フラン樹脂に硬化を促進する物質を加え固体酸で処理した樹脂を用い、硬化剤を削減して加えて鋳型試験片を作製し、圧縮強度を調べたところ、十分に実用に耐える強度を有しており、この砂を用いて、鋳型を作製しアルミ合金を注湯したところ、硫黄酸化物の発生量が減少した。

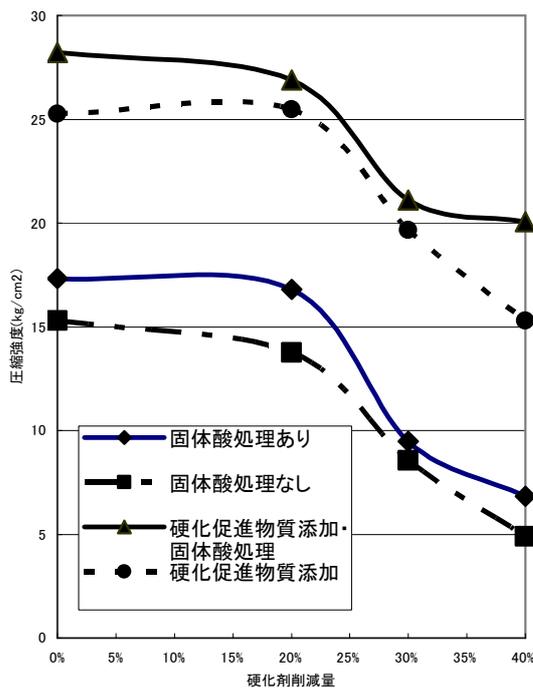


図3 硬化剤を削減した場合の強度変化

参考文献

1) Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J., Domen, K., Hayashi, S., Hara, M.: Biodiesel made with sugar catalyst, Nature, **438**, (2005) 178

2) 高垣敦, 原亨和: 新しい固体酸 カーボン系固体酸, ペトロテック, **29**, 6 (2006) 411

3) 原亨和: 環境・エネルギー問題の解決を目指した固体酸触媒の開発, ENEOS Tech Rev, **48**, 4 (2006) 142*

4) 市川景子, 中島清隆, 加藤英樹, 野村淳子, 林繁信, 原亨和: カーボン系固体酸触媒の構造解析, 触媒討論会討論会 A 予稿集, **100** (2007) 488

5) Nakajima, K., Hara, M., Hayashi, S.: Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid, J. Am. Ceram. Soc., **90**, 12 (2007) 3275

6) 北野政明, 山口大造, 菅沼学史, 中島清隆, 加藤英樹, 林繁信, 原亨和: カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解, 触媒, **50**, 6 (2008) 468

7) Suganuma, S., Nakajima, K., Kitano, M., Yamaguchi, D., Kato, H., Hayashi, S., Hara, M.: Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups, J. Am. Chem. Soc., **130**, 38 (2008) 12787

8) 矢澤貞春, 地形祐司, 原田雅典, 北野政明, 山口大造, 原亨和: 環境配慮型鋳型造型法の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008) 13