
原 著

温泉水を用いた合成繊維・樹脂材料の開発

駒場京花¹⁾, 後藤博正^{1)*}

(令和5年5月5日受付, 令和5年5月24日受理)

Developments of synthetic fiber and resin materials with hot spring water

Kyoka KOMABA¹⁾ and Hiromasa GOTO^{1)*}

Abstract

Phenol resin was synthesized from phenol and formaldehyde with Tamagawa hot spring water as an acid catalyst. Further, melamine resin was prepared with Showayu in Shimoda hot spring water as an alkali catalyst. Next, nylon was obtained by polymerization at the interface between this alkaline hot spring water as an aqueous system and an organic layer containing adipic acid dichloride. The resulting phenolic resin, melamine resin, and nylon were solid and strong. Their molecular structures were confirmed by infrared absorption spectra (IR). Surface structures of thus obtained were observed by optical microcopy with reflection of light. Molecular structures of thus obtained were confirmed by infrared (IR) spectroscopy. The acid hot spring water and the alkaline hot spring water were found to be the reaction fields for preparation of the resins and the synthetic fibers. This method is industrially effective for the synthesis of polymeric materials.

Key words : acidic hot spring water, alkaline hot spring water, thermosetting resins, synthetic fiber, nylon

要 旨

秋田県仙北市の玉川温泉の温泉水を酸触媒とし、フェノールとホルムアルデヒドからフェノール樹脂を合成した。また、静岡県下田市の昭和湯の温泉水をアルカリ触媒としてメラミン樹脂を合成した。次に、このアルカリ性温泉水を水系とし、アジピン酸ジクロリドを含む有機層の界面で重合を行うことで、ナイロンを得た。さらにアニリン樹脂を合成した。得られたフェノール樹脂、メラミン樹脂、ナイロン、アニリン樹脂は固体で強度をもっていた。表面構造は反射型の光学顕微鏡を用いて観察した。酸性温泉水およびアルカリ温泉水それぞれが樹脂および合成繊維の反応場となり、工業的に有用なポリマー材料を合成できることが分かった。

¹⁾筑波大数理物質系 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1. ¹⁾Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba *Corresponding author: E-mail goth@ims.tsukuba.ac.jp, TEL 029-853-5128, FAX 029-853-5128.

キーワード：酸性温泉水, アルカリ温泉水, 熱硬化性樹脂, 合成繊維, ナイロン

1. はじめに

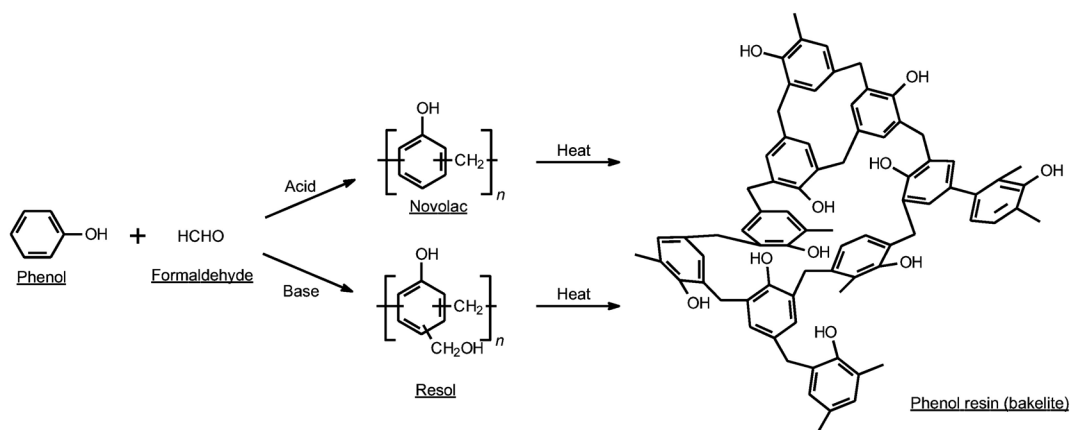
合成樹脂や合成繊維は我々の生活を支え、食品包装分野から機械、建築材料そして衣服にまで至る衣食住を支える軽量な材料として活用されている。現在までのこれらの材料合成は、酸あるいはアルカリを用いて合成されてきた。我々は現在までに導電性高分子であるポリアニリンを温泉水中で合成することにより、導電性高分子製造の可能性を拡張し、天然資源である温泉水（日本温泉科学会編，2020）の応用性を高分子化学の分野から広げてきた（Komaba, K. and Goto, H., 2023）。本研究では、合成繊維であるナイロンおよび樹脂材料であるフェノール樹脂、メラミン樹脂とアニリン樹脂を酸性またはアルカリ性の温泉水を用いることで合成した。ナイロン繊維、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂は汎用的に使用されている合成材料である。

まず、玉川温泉水を酸性化学反応場とし、フェノール樹脂を合成した。得られた樹脂は赤外線吸収スペクトル（IR）よりノボラック樹脂であることを確認した。さらに、昭和湯（静岡県下田市）より提供をいただいたアルカリ性温泉水で強力な樹脂であるメラミン樹脂を合成した。また、よく知られているナイロンの界面重合を同じく昭和湯の温泉水で行った。いずれも分子構造は赤外線吸収スペクトルにて確認した。また、得られた繊維高分子材料はいずれも固体で十分な強度をもつプラスチック材料への応用が可能と考えられる。温泉水を用いた樹脂の合成は初めての例である。温泉は人々に安らぎを与えるだけでなく、治療（前田，2021；前田，2022；野口，1990）、健康分野（内野，青柳，市橋，2012；大河内，2013；大河内ら，2012）、美容（石井，2017）、食物の栽培（杉森ら，2018）、地熱発電（野田，2013；大山，2014）などに利用されるが、物質化学への応用は未発達である。そのため、本試みは温泉科学と高分子化学が融合した新しい分野の創出につながる可能性がある。

2. フェノール樹脂

2.1 性質

フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドを原料として合成される熱硬化性樹脂のこと



Scheme 1 Synthesis of phenol resin.

である。フェノールとホルムアルデヒドを酸性下で反応させるとノボラックという樹脂が、アルカリ下で反応させるとレゾールという樹脂が合成される。ノボラックおよびレゾールの合成後に熱処理を行うことで、三次元の網目状の構造が形成されてフェノール樹脂が得られる (Scheme 1)。

フェノール樹脂は英国のベークランドにより、はじめて合成された代表的な合成樹脂である。機械的強度、耐熱性、電気絶縁性、寸法安定性、難燃性などに優れた樹脂材料である。そのため、自動車や航空機の部品、半導体の封止剤、建築材料などに利用されている。

2.2 合成

玉川温泉水 (30 mL, pH=1.1) にフェノール (1 g) とホルムアルデヒド (20 mL) を加え、90°Cで一晩加熱した (Figure 1)。反応後はエタノールで洗浄後、風乾することでフェノール樹脂を回収した。合成時に加熱反応を行ったため、ワンポットでノボラックからフェノール樹脂を得ることができた。

2.3 分子構造

Figure 2 にフェノールおよびフェノール樹脂の IR スペクトルを示す。フェノールにおいては、高波数側においてブロードなシグナルの中に、3467, 3420, 3342 cm⁻¹ のシグナルがみられた。重合後は一つのブロードなシグナルに変化していた。これは、フェノール樹脂に変化することで水酸基同士の距離が離れ、水酸基同士の水素結合の状態が変化したことが考えられる。

2.4 表面観察

反射型の光学顕微鏡によって表面構造の観察を行った (Figure 3)。巨大な球体の中に小さな球体の集合体を確認できた。これは、球体の階層構造である可能性がある。このような特徴的なマクロ球体の階層構造が見られた例は存在しない。Figure 6 のメラミンの表面構造では球体が単独に生成し、それがランダムに配置されていたが、フェノール樹脂の場合は、球体の階層構造となっていた。これは、基本となる分子構造の違いや、重合および硬化過程での粘性が影響していると考えられる。このような階層的球体構造が見られたのは、温泉水という特殊な条件が作用した結果である可能性がある。



Fig. 1 Synthesis of phenol resin.

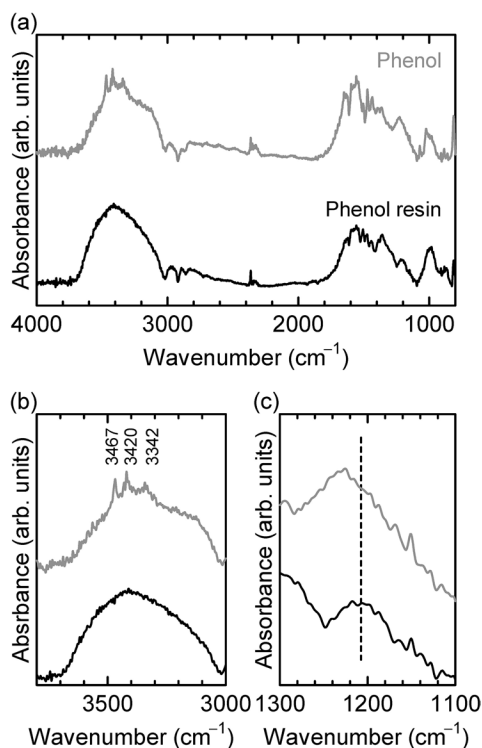


Fig. 2 IR spectra of phenol and phenol resin.

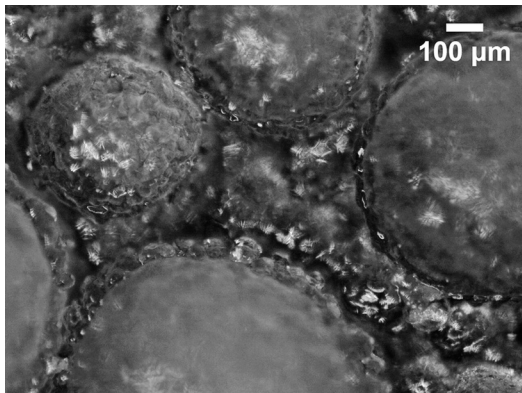
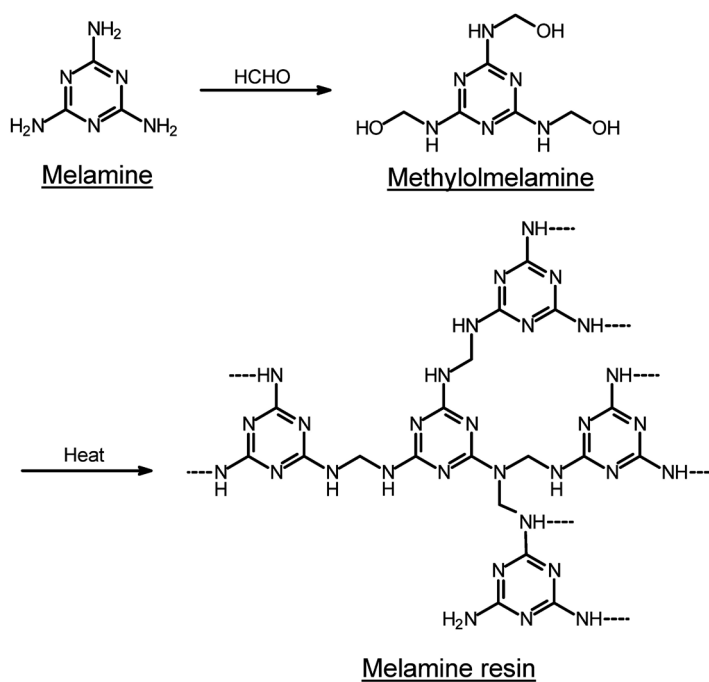


Fig. 3 Optical microscopy image of phenol resin.



Scheme 2 Synthesis of melamine resin.

3. メラミン樹脂

3.1 性質

メラミンは、トリアジンに3つのアミノ基を置換したものである (Scheme 2 左上)。これにアルカリ条件下でホルムアルデヒドを作用させると網目状のメチロールメラミンが生成される (Scheme 2 右上)。これを熱処理することで、三次元的に広がったメラミン樹脂が得られる (Scheme 2 下)。

メラミン樹脂は代表的な熱硬化性樹脂の一つである。耐衝撃性や表面硬度、光沢性、耐熱性、電

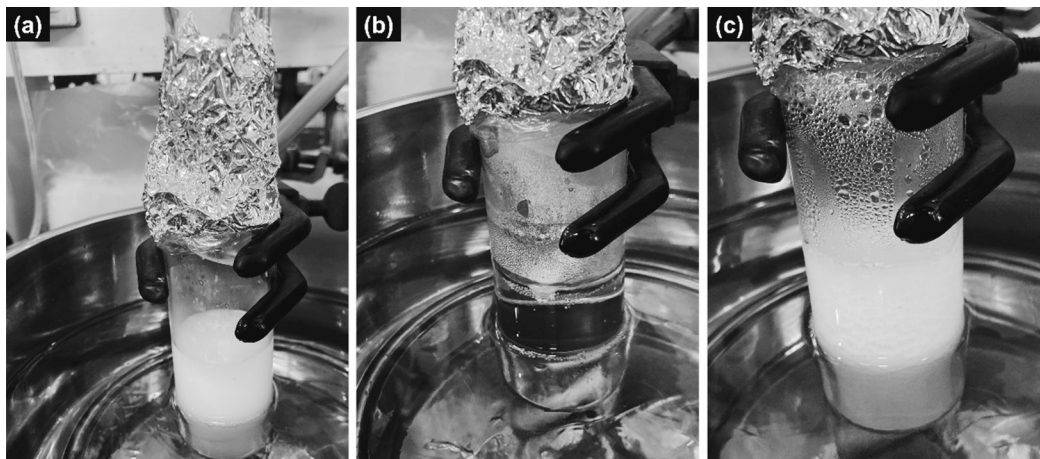


Fig. 4 Synthesis of melamine resin (a : mixture of the materials, b : methylolmelamine with heating, c : cross-linking to form melamine resin).

気絶線性に優れている。そのため、食器や家具、建築用の化粧板や構造材料、スポンジ、電子部品、宇宙用材料など幅広い用途に利用されており、樹脂産業を支える重要な材料である。宇宙用材料は宇宙船の製造や月面基地の居住地区や宇宙ステーションの建設に使用される材料である。地球上よりも高い真空状態や放射線、紫外線や、極低温などに耐えられることが求められる。

3.2 実験

昭和湯の温泉水 (50mL, pH=7.3) 中にメラミン (5g) とホルムアルデヒド (20mL) を加えた (Figure 4a)。これを 90℃で一晩加熱した。30分程度加熱するとメラミンがメチロールメラミンへと変化するから、反応溶液が透明になった (Figure 4b)。その後架橋反応によってメラミン樹脂へと変化する事で、再び白色へと変化した (Figure 4c)。反応後はろ過して反応溶液中から樹脂を分離し、風乾した。昭和湯の温泉水の源泉は pH=8.1 のアルカリ泉である。

3.3 分子構造

IRによって分子構造の分析を行った (Figure 5)。

メラミンモノマーにおいては、3469, 3419, 3340, 3137 cm^{-1} にアミンに由来するシグナルが観測されていた。一方、メラミン樹脂においては、3400 cm^{-1} 付近をピークとするブロードなシグナルへと変化した。これは、アミンにホルムアルデヒドと結合してメチロールメラミンへと変換し、

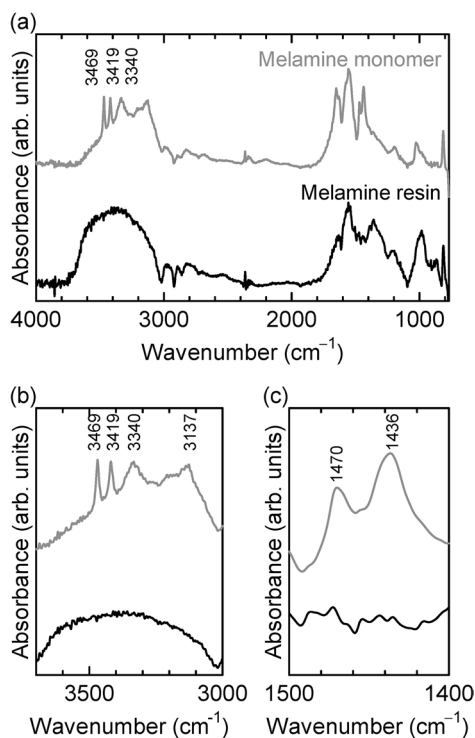


Fig. 5 IR spectra of melamine monomer and melamine resin.

さらにメチロールメラミンが縮合反応を起こすことで、一級アミンから二級アミンに変化したことに起因すると考えられる。さらに、メラミンモノマーにみられていた 1470 および 1436 cm^{-1} におけるシグナルが、メラミン樹脂においては消失していた。

3.4 表面構造

光学的反射顕微鏡により、得られたメラミン樹脂の表面を観察した (Figure 6)。低倍率で観察すると凝集状態にあるが (Figure 6a)、拡大すると無数の球体であることが明らかとなった (Figure 6b)。小さな球状の高分子を得る手法として、パール重合が知られている。パール重合では界面活性剤を用いて懸濁状態にした反応溶液中で加熱ラジカル重合が行われる。しかし、今回のメラミン樹脂の合成は、重縮合反応による重合であり、ラジカル重合を用いていない。さらに、界面活性剤も使用していない。この状態でマイクロメートルオーダーの球体を得られたことは、この温泉水による合成反応の結果であり、特殊な例である。球体は、透明であり、光学的なマイクロ材料として使える可能性がある。得られたメラミン樹脂は加熱して合成したために、すでにメチロールメラミンから熱硬化型のメラミン樹脂へと変化していた。

4. 6,6-ナイロン

4.1 性質

ナイロンは、カロザースにより初めて合成されたポリアミド繊維である。特にアジピン酸とヘキサメチレンジアミンを用いた有機/水系界面での連続界面重合による特徴的な合成法により、当初からそして今も非常に注目されている反応系である。ナイロンは現在スポーツウエアや機械的な材料として応用がなされている。このナイロンの合成をもとにさらに強力なアラミド繊維類が開発され、繊維材料として活用されている。ナイロンは今も医療から衣服まで活躍している代表的な合成繊維である。

4.2 合成

昭和湯の温泉水 (50 mL) にヘキサメチレンジアミン (2 g) を加えて水溶液を作成した。別の容器にヘキサン (7 g) にアジポイルクロリド (3 g) を溶解させた溶液を作成した。そして、このヘキサン溶液を水溶液に加えることで、水層と有機層の界面での反応を開始した。界面上に生成

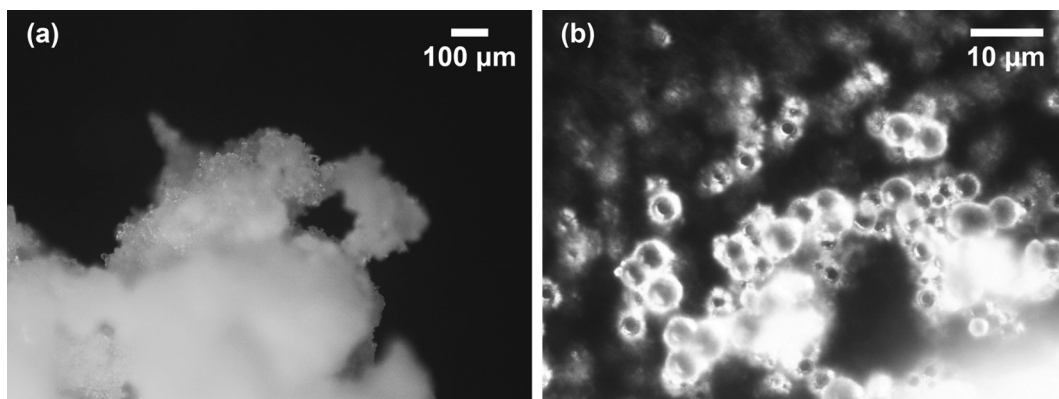


Fig. 6 Optical microscopy image of melamine resin (a : low magnification, b : high magnification).

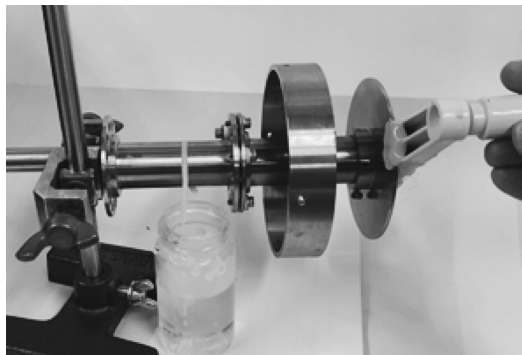


Fig. 7 Synthesis of nylon fiber.

Table 1 Assignment of IR signals for nylon.

	ν_{NH}	ν_{CH}	Amide I	Amide II	δ_{CH}	Amide III	Amide V
Nylon	3298	2936 2866	1634	1546	1472	1275	689

され始めた繊維をピンセットでつまみ上げて糸巻のように巻き取ることで、繊維状の6,6-ナイロンが得られた (Figure 7). 反応後はメタノールで洗浄して風乾した.

4.3 分子構造

ナイロンの赤外線吸収スペクトルを Figure 8 に示す. Table 1 に帰属を示す. ナイロンのもつアミド結合由来のシグナルが観測された. 主としてアミド I はアミド結合中の C=O 伸縮振動を, アミド II は C-N-H 変角振動を, アミド III は C-N 伸縮振動を, アミド V は N-H 変角振動を示す. さらに, 6,6-ナイロン特有の結晶性を示すシグナルが 934 cm^{-1} に観測された.

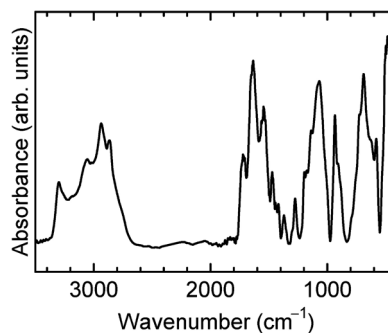


Fig. 8 IR spectrum of nylon.

4.4 表面観察

反射型の光学顕微鏡で表面を観察した (Figure 9). 得られたナイロンは繊維状であった. これを顕微鏡拡大観察すると, その繊維の中にさらに細かい繊維が見られた. この繊維がバンドル状となり, 全体の巨視的な繊維を形成していると考えられる. 引き上げ式の界面重合では, 引き上げ時に繊維方向への応力配向が生じ, 分子配向と繊維の長軸方向への配向を伴うと考えられる. 本観察でもこのような繊維方向への細かな微細繊維の配向も観察された.

5. アニリン樹脂

5.1 性質

アニリンとホルムアルデヒドを酸性下で得られるアニリン樹脂前駆体を加熱することにより三次

元網目構造を形成し、不溶不融のアニリン樹脂を形成する。工業的にはプラスチックの改質剤に用いられている。

5.2 合成

玉川温泉水 (20 mL, pH=1.1) にアニリン (2 g) とホルムアルデヒド (5 mL) を加え、100°C で 3 時間加熱した。反応後は上澄み液を除去後にアセトンで洗浄後、風乾し、白色のアニリン樹脂前駆体を得た。これをホットステージ上で 200°C で 1 時間加熱した。白色の粉末は次第にオレンジ色の固体に変化し、最終的に透明なオレンジ色の固体となった。この化学反応式を Scheme 3 に示す。

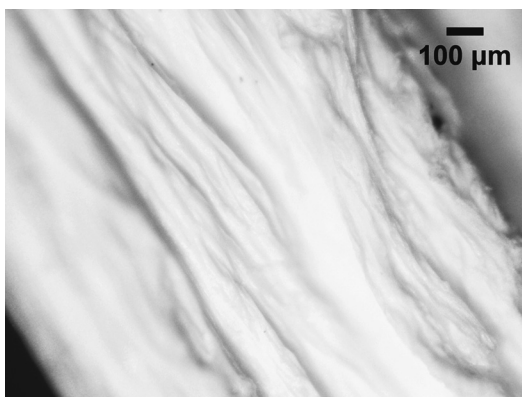
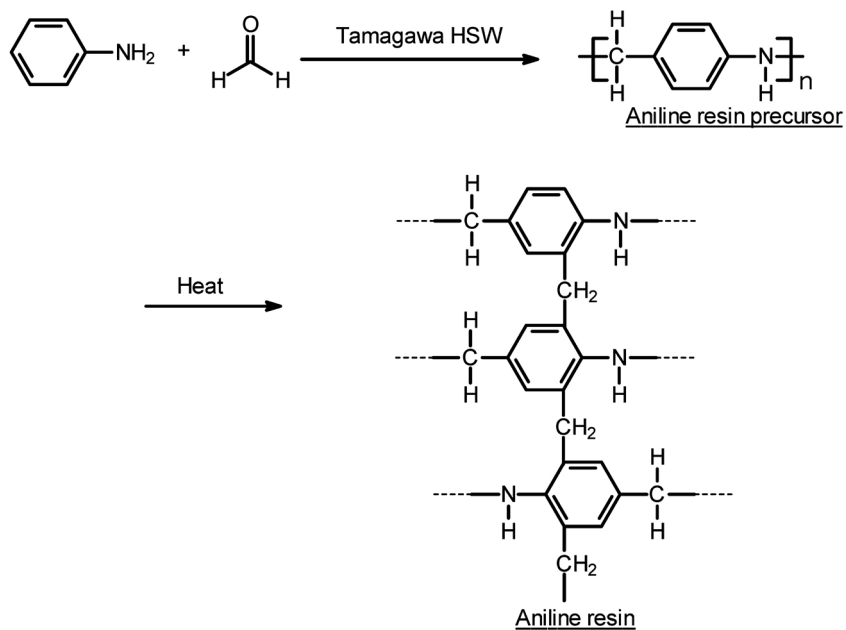


Fig. 9 Optical microscopy image of nylon.



Scheme 3 Synthesis of aniline resin. HSW : Hot spring water.

5.3 表面観察

反射型および透過型の光学顕微鏡によって表面構造の観察を行った。前駆体は柔らかな雪のような粉末状であった (Figure 10a)。これを加熱すると白色粉末は徐々にオレンジ色に変化した (Figure 10b)。最終的には全体がオレンジ色の固体となった (Figure 10c)。偏光顕微鏡観察下では光学的な輝きも見られた (Figure 10d)。また部分的にひし形の構造や (Figure 10e) 球体の中にさらに細かな球体も見られた (Figure 10f)。

6. ま と め

酸性温泉水およびアルカリ性温泉水それぞれの特徴を用いて合成樹脂および合成繊維を作成した。いずれも水中で加熱しながら反応を行っている。温泉水は、湧出時には室温よりも高い温度である (Figure 11a, 玉川温泉噴出孔)。湧出した温泉水をそのまま使用することで、自然に加熱反応を行うことが可能となる。酸やアルカリといった水質だけでなく、天然に存在する熱エネルギーも利用できるため、高分子合成という観点においては非常に魅力的な反応系である。温泉水は人類の健康や安らぎをもたらすのみならず、工業的な材料合成の場としても活躍できる可能性がある。温泉の位置する観光地域に工業的な施設を新設することは現実的ではない。しかし、温泉廃水や観光地

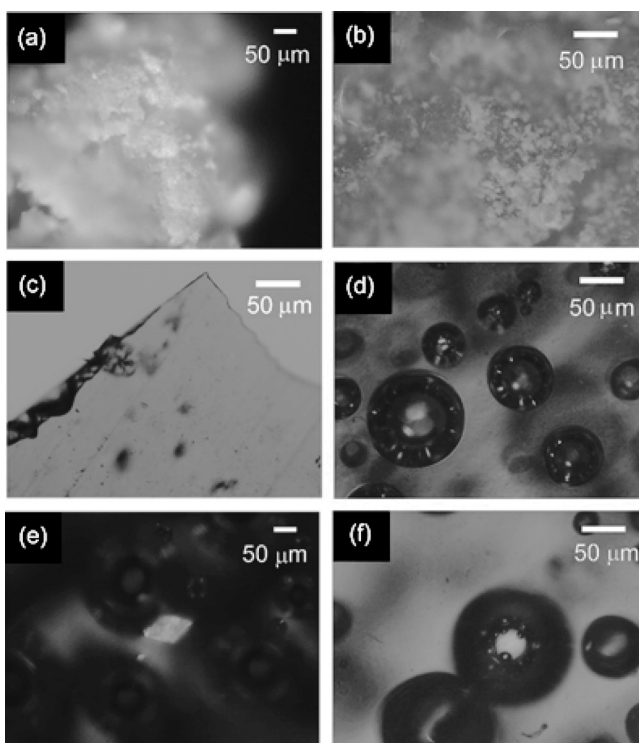


Fig. 10 a : Aniline resin precursor image with reflection light, b : Heating process of aniline resin precursor image with reflection light, c : completion of formation of aniline resin image with transmission light, d : Partly observable spheres of aniline resin under polarizing optical microscopy image with transmission light, e : Rhomboid structure, f : Partly observable tiny spheres in the entire spheres.

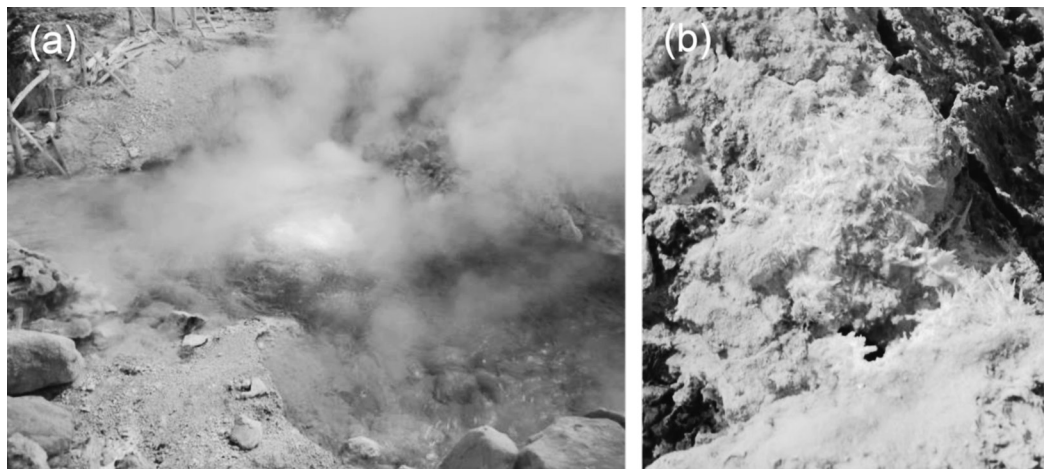


Fig. 11 a : Tamagawa fountain. b : Natural sulfur crystal.

ではない温泉水の湧出箇所を活用し、工業的に活用することができる可能性がある。このことは、化石エネルギーに頼らない天然の高分子製造工場を建設することにつながるのではないかと考えられる。温泉の活用は化学反応を通じての新エネルギーの開発につながることもできるかもしれない。

樹脂の性質は、生産ロットごとにばらつきが生じやすい。実際の工業的な生産現場では、製造条件が絶妙にコントロールされている。温泉水を用いて樹脂を合成した場合、特に源泉地域ごとの泉質の違いによって樹脂の性質にばらつきを生じることも考えられる。したがって、特定の温泉水を用いて目的の樹脂を合成することが必要となる。温泉水の性質に合わせて条件を調整して、得られる樹脂の性質のばらつきを抑えることや、逆に、泉質の長所を生かして高性能の樹脂を作成していくことも大切である。

さらに本研究では、今までに報告例のない球状の階層構造をもつ高分子の合成に成功した。我々は現在までに温泉水中の生命の起源に関する研究をし、高分子化合物の集合体について考察してきた。ただし、現在まではアミノ酸の生成を確認した段階である（小玉，駒場，後藤，2021）。しかし、温泉水による自己組織化は分子集合に強く関連し、生命の起源にかかわる集合的反応に関係している可能性もあり、非常に興味深い。これは単なる酸性成分が作用しているだけでなく、温泉水に含まれる硫黄成分（Figure 11b, 硫黄結晶の例）や、重金属成分が反応にかかわり、この集合形態をつくったことも考えられる。現時点では我々はこの材料を合成したにとどまっているが、今後単なるフラスコ中での反応でなく、自然界を模倣した包括的な反応に発展する端緒にしていきたい。

謝 辞

静岡県下田市昭和湯より温泉水をいただきました。ここに深くお礼を申し上げます。

引用文献

- 石井宏子（2017）：温泉の美容的特徴と那須温泉郷。温泉科学，67（2），88-92。
 内野栄治，青柳直樹，市橋大山（2012）：温泉を利用した健康づくり—北海道からの報告—。温泉科学，62（1），66-84。
 大河内正一（2013）：温泉は若返りの泉。温泉科学，63（3），270-276。
 大河内正一，古川 豪，栗田繕彰，タナツクソン パリア，池田茂男，漆畑 修，甘露寺泰雄（2012）：

- 皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の特性. 温泉科学, **62** (3), 237-250.
- 大山正雄 (2014): 地熱発電と温泉との共存の問題. 温泉科学, **63** (4), 341-352.
- 小玉直子, 駒場京花, 後藤博正, (2021): 陸上温泉における生命の起源の可能性—シアナイド非存在下でのアミノ酸の生成. 温泉科学 **71** (3), 158-168.
- Komaba, Kyoka and Goto, Hiromasa (2023): Synthesis of Polyaniline and Polyaniline/Fiber Composites in Geothermal Water, Journal of Water Chemistry and Technology, **45**, 52-62.
- 杉森賢司, 小豆川勝見, 堀まゆみ, 松尾基之, 城川美佳, 柴田泰利, 松田吉孝, 坂井彦就, 川崎和夫 (2018): 庄川おんせん野菜を科学する～第2報～. 日本温泉科学会第73回大会公演講要旨集, 46-47.
- 日本温泉科学会 (2020): 図説 日本の温泉—170温泉のサイエンス—朝倉書店, 東京.
- 野口順一 (1990): 皮膚疾患の水治療法, 温泉科学, **41** (1), 75-76.
- 野田徹郎 (2013): 地熱発電の温泉への影響を科学的に考える. 温泉科学, **63** (3), 224-237.
- 前田眞治 (2021): 温泉の医学的効果とその科学的根拠. 温泉科学, **70** (4), 197-207.
- 前田眞治 (2022): 玉川温泉湯治の手引き改定版. 玉川温泉研究会, 秋田.