

尿素フォルムアルデヒド樹脂に関する諸問題

大阪市立大学理工学部高分子化学教室 垣 内 弘

(井 本 教 授 紹 介)

1819年に始まつたDixonの尿素とフォルムアルデヒドに関する報告以来、尿素とフォルムアルデヒドとの樹脂が注目されてきたのであるから、その歴史は相当古いものである。この尿素とフォルムアルデヒドよりつくられた樹脂は、その特徴とする透明性即ち光の透過性の良好な事から、始めは有機ガラスとして病院やサナトリウムの窓ガラスとして使用されていたが、この樹脂の最大の欠点である強度の弱い事と、耐水性の小さい事から風化し易いので、——勿論これらの欠点は、その後の製法の改良によつて程度迄は改良されたが——有機ガラスとしての用途は最近ではメチルメタクリル樹脂にその位置をゆづつた。

しかし尿素とフォルムアルデヒドの初期縮合物をパルプや木粉に吸着させた後、適当な含水量にまで乾燥してから粉碎してつくつた粉末は、加圧加熱下で成型物とする事が出来る。この成型物はパルプ等の充填物が添加されているために機械的強度が増加しており、その上に光沢ある成型物を与える。特にパルプを充填物としたものは白い粉末であるから、適当な染料で着色して美麗な成型物をもつくり得るという特徴があるから、食器、化粧品、ケース、ボタン等の装飾品としての用途が増加してきた。

しかし尿素樹脂の長所は何んといつても、多くの合成樹脂中でその原料費が最も安価な事である。そのために最近増加してきつゝある合成樹脂の中で最も多量に生産されている。参考までに石炭酸樹脂と尿素樹脂の最近の生産量を示しておく。

	石炭酸樹脂 (トン)	尿素樹脂 (トン)
昭和23年	3,172	1,597
昭和24年	4,278	2,609
昭和25年	4,890	6,937
昭和26年	6,374	11,000

尙ポリ塩化ビニル樹脂の昭和26年度の生産高は 5,248 トンである。

上表で示された様に尿素樹脂の生産高は近年になつて急激に増加し、この数年間は更に増加するものと予想される。ところがその製造技術の基礎となる筈の学問的な研究が他の合成樹脂は比べて大変おくれており、多くの

業者は経験をたよりに操業をしている有様である、その理由は至つて簡単に尿素とフォルムアルデヒド樹脂の研究が難しいからである。

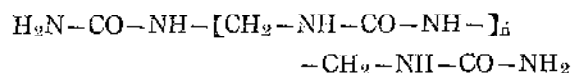
さて本稿に於いては今迄に明らかにされた尿素とフォルムアルデヒドの反応についての研究の要点を紹介すると共に、実際の製造工程についての検討を行つてみたい。

1. 尿素とフォルムアルデヒドとの初期反応

尿素とフォルムアルデヒドの縮合物は触媒の種類を異にする事によつて変化する。例えば酸を触媒とすると白色無定形の不溶性の縮合物を生じ、アルカリを用いると白色結晶性の可溶性初期縮合物を生じる。この様に異つた縮合物を生ずる事は、この反応機構が酸とアルカリによつて異なる事を示している。

a) 酸を触媒とした場合

酸性溶液より得られる尿素とフォルムアルデヒドの初期縮合物は $C_2H_4N_2O$, $(C_2H_4N_2O)_n$ に、 $C_3H_{10}N_4O_3$, $C_6H_{12}N_4O_4$ の組成を有し、いづれも水に不溶性である。之等の化合物について種々の構造式が与えられたが、現在では次に与える様なメチレン尿素的構造が正しいものとされている。

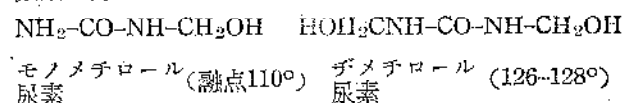


メチレン尿素

反応条件によつてnの値が異つてくる。この内でn=0 はメチレンジ尿素であり、このものは水に可溶性である

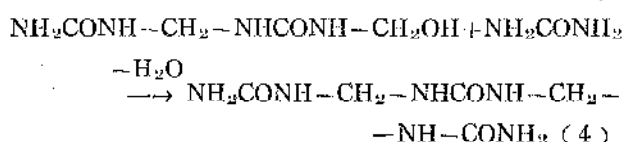
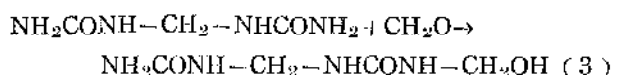
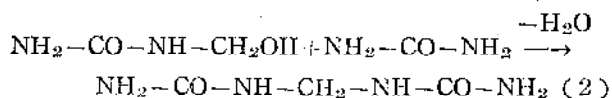
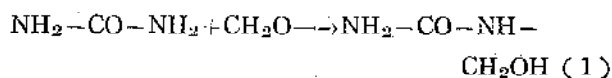
b) アルカリを触媒に用いた場合

こゝで述べるアルカリとは苛性ソーダ、苛性カリの様なアルカリでアンモニアやアミン類は考えない事にする。アルカリ性又は中性で尿素とフォルムアルデヒドの初期反応生成物としてモノメチロール尿素及びジメチロール尿素が得られる。



之等のメチロール尿素に酸を加えると、簡単に不溶性のメチレン尿素に変化する。故に酸を触媒に用いて得られたメチレン尿素は、メチロール尿素を経過して生成す

と考えられる。今その生成機構を次の反応式で表してみる。



(1)と(3)のアミノ基へのフォルムアルデヒドの附加反応、(2)と(4)のメチロール基 $-\text{CH}_2\text{OH}$ とアミノ基の縮合反応にわけて考える事が出来る。

今酸を触媒に用いたときは、(1)と(3)で示されるフォルムアルデヒドの附加反応が、(2)と(4)で示される様な縮合反応に比べておそいと考え、フォルムアルデヒドの附加によつて生成したメチロール化合物は速に尿素と縮合してメチレン結合で連結したメチレン尿素になつていく。

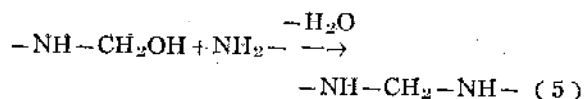
反対にアルカリを触媒に用いると、附加反応の速度が次の縮合反応の速度に比べてはやいから、速に附加反応で生成したメチロール尿素が、次の縮合段階に進行しないので、メチロール尿素が単離されてくるのである。門脇氏は、酸を触媒とした場合、縮合反応の方が附加反応よりも2倍もはやいという結果を実験的に確めている。

2. 初期縮合物の硬化反応

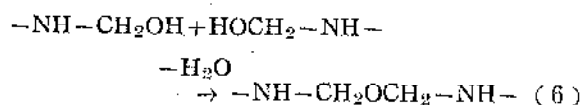
尿素フォルムアルデヒド樹脂は、石炭酸とフォルムアルデヒド樹脂やメラミン・フォルムアルデヒド樹脂と同じタイプの所謂熱硬化性の樹脂である。即ち初期縮合物を加熱加圧下で成型する事によつて、三次元構造の堅牢な樹脂を与えるものであるから、先づ初期縮合物がどのような形で熱で硬化していくかを知る必要がある。

さて酸を触媒にしてつくつたメチレン尿素は、之を加熱すると融解し、最後にアンモニアと炭酸ガスに分解するだけで熱硬化を行はない。之に反してアルカリ触媒又は中性溶液からつくられたメチロール尿素は、加熱によつて三次元構造になつていく。之はメチロール基と尿素中のアミノ基、メチロール基同志の反応及びメチロール基とアミノ基の水素1個が互に置換されてイミノ基となつたとき、イミノ基中の1個残つている水素との反応によるものである。

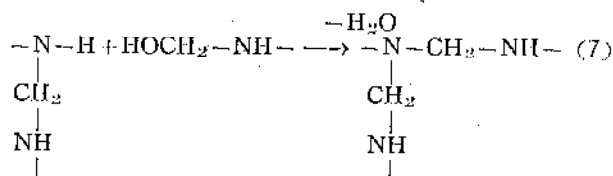
メチロール基とアミノ基の反応



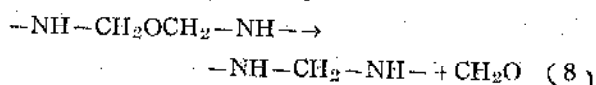
メチロール基同志の反応



メチロール基とイミノ基の反応



この三つの反応の中で、三次元樹脂を生成するに必要な反応は(7)である。しかしイミノ基はアミノ基に比べて反応しにくいから、イミノ基を反応させるためには相当強烈な反応条件を選ぶ必要がある。実際の操作に於いては130°~150°の加熱で加圧下で成型硬化せしめるといふ条件を選んでいるのである。この様な成型条件に於いては勿論(5)と(6)の反応も進行している。しかも(6)の反応で生成したメチレンエーテル結合 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ は高温でフォルムアルデヒドを遊離してメチレン結合になるといわれている。



このフォルムアルデヒドはガスとなつて飛散するか、又はアミノ基と附加反応をするか、いずれかである。若しガスとなつて放出されるならば、成型品の品質を悪くする事はいう迄もないが加圧で成型するという事でガスの放出をある程度迄防止する事が出来る。

3. 実際の製造条件について の考察

尿素フォルムアルデヒド樹脂の実際の製造法の概略は先づ尿素とフォルムアルデヒドの初期反応生成物であるモノメチロール尿素とデメチロール尿素をつくり、之を加熱縮合させて三次元の構造を持つた硬化した樹脂をつくるのであるが、製品の種類によつてその製造法に多少の変化がある。尚この尿素とフォルムアルデヒドの初期反応生成物をパルプ等の充填物に吸着させないで、そのまま注型又は加圧下で加熱して透明樹脂をつくる事が可能であるが、その製品の強度のない事及び耐水性の小さい事等の欠点のために、その方面の用途はメタアクリル酸樹脂に奪はれてしまつたので、ここではパルプや木粉を充填物に用いた成型物の製造について述べる。

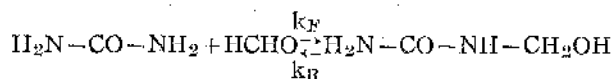
a 成型用粉末(パウダー)の製造について

先づ尿素1モルにフォルムアルデヒド1.5~3モルの

割合で混合して触媒の存在で60°~80°位の温度で反応させる。

この際の反応触媒は酸を用いるとメチレン尿素を生じ之は熱硬化をしないから、アルカリを触媒に用いる。今苛性ソーダを触媒に用いると既に述べた様にモノ及びジメチロール尿素を生じる。この様なメチロール化反応には次の様な平衡が存在する事がCrowe等によつて認められている。

Crowe

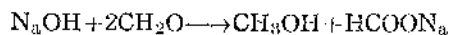


$$K = \frac{[\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}]}{[\text{CH}_2\text{O}][\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2]} \quad K = \frac{k_F}{k_R}$$

このKの値として205が与えられているが、この事はメチロール尿素の生成量が反応時間の経過と共に無制限に増加しないで、初めのフォルムアルデヒドと石炭酸の添加量によつて支配される一定の値に迄しか、メチロール尿素の生成量は増加しない事を意味している。

更にこのメチロール尿素をパルプ等に吸着させて乾燥している間にメチロール尿素はどんどん分解して元の尿素とフォルムアルデヒドに戻つてしまう事をも意味している。

もう一つ厄介な事は、フォルムアルデヒドが触媒の苛性ソーダと次の反応を行つて、フォルムアルデヒドと苛性ソーダの両者が消費される。

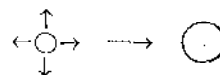


故に反応条件を一定に保つ事が不可能となり、製造操作が大変面倒になつてくる。故に実際の操作に於いてはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミンやアニリンの様なアミン類を触媒に用いている。アンモニアを触媒に用いた時の、尿素とフォルムアルデヒドの初期生成物は苛性ソーダの場合と同様にメチロール尿素と考えられていたが、筆者はアンモニアがメチロール尿素の分子中に入つた一つの新しい化合物であると想像している。このものの性質はまだ純粋に単離されていないからわからないが、相当に不安定なものであらうと予想される。

もう一つ最近アンモニアを触媒として初期反応を行つた時の興味ある問題として、反応系の P_H が反応時間の経過と共に低下していく事である。この問題については多くの研究がなされているが、まだその解決がついていない。筆者はアンモニアが単なる触媒ではなく、反応生成物中に入り込んできて、先に述べた新しい化合物をつくると考える事によつてこの問題が簡単に解決されるのではないかと思つている。

さて上記の初期反応生成物は、悉くメチロール尿素系統のものであり、之をパルプに吸着させてから、乾燥

し、次に成型するのであるが、成型粉末がモノメチロール尿素とかジメチロール尿素程度の小さい分子であれば次の硬化反応で高分子になつていくときの基本分子の単位が小さいので、硬化という反応が小さい単位のメチロール尿素の1分子を中心として球形に生長していく。



この様な生長を行つた三次元分子は、硬い性質を持つているが、成型操作の際の伸びが不充分であり、型ばなれが悪くなる、又この様な小さい単位のメチロール尿素は融点が低いので、成型操作の際に型から流出してしまうという欠点から、融点の相当高いある程度迄生長したメチロール尿素にしておく必要がある。その目的のために酸の少量を初期反応の終了直前に加えて、初期生成物を幾分生長させる。酸としては無機酸は作用が激し過ぎるので、醋酸やフタル酸の様な作用の緩慢な有機酸が使用されている。勿論この酸触媒反応が進行し過ぎると成型する前に硬化した樹脂となり、成型の際に流れの悪い樹脂になる。

この工程が終了すると反応を停止させるためにアンモニア水で中和しておく。

以上の操作を終了した樹脂は、樹脂溶液100に対して充填物のパルプ又は木粉の60~100を加えて混合し、樹脂をパルプや木粉に吸着させる、必要に応じて適当な染料を加える。

この吸着物は水分を多量に含んでいるので乾燥する必要がある。この乾燥が面倒であつて、高温を用いると乾燥時間は短縮されるが、高温による硬化反応が進行して後の成型の際に流れの悪いパウダーになる。又乾燥を余り完全にすると、成型の際の流れが悪くなる。之はパウダー中に含まれている水分が成型の際の潤滑剤の役割を果たすものと考えられる。反対にパウダー中の水分の含有量が多過ぎると、次の成型のときに起るべき硬化反応が妨害されて、光沢のない硬化の不完全な成型物を生じるから水分の含有量は極めて重要な問題となつてくる。

大体の基準として60°~80°で乾燥し、パウダー中の水分は5~8%程度のものが一般に使用されている。

b 成 型

適当に乾燥したパウダーは成型の時の流れを良好にし成型品に滑さを与えるために可塑剤としてグリセリン、又はエチレングリコール等を加え、更に硬化反応の触媒として無水フタル酸又は塩化亜鉛、塩化アンモン等を加えてボールミルで粉碎して、細い均一なパウダーにして成型する。

結 論

最近もつとも多量に生産されている尿素フォルムアルデヒド樹脂の生成機構を論じ、次に実際の製造工程——今迄は経験にだけ頼つてきたのであるが——と結びつけていこうとする努力が表れてきた。その努力を行う前になすべき事は、いふ迄もなく過去の研究に一応目を通して、之を実際の工程にあてはめた場合に、どの方面の研究が不足であるかを知る事である。その意味で筆者

はこの文をまとめた次第であるが、こゝで筆者の独断を許して置くならば、尿素樹脂の製造の際は、石炭酸樹脂の場合と異りいかなる場合でも触媒としてアンモニア系統のものを使用しなくては良好な品質の製品が得られないという経験的事実を証明する事が第一である。本文で述べた尿素とフォルムアルデヒドとアンモニアより得た新しい化合物がこの問題の解く鍵として登場するものと信じている。

カチオン交換樹脂の特性に就て

大阪市立工業研究所 杉 原 瑞 穂

(八 浜 教 授 紹 介)

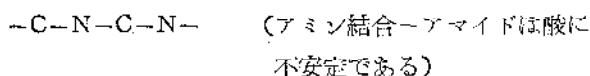
I 緒 言

Adams 及び Holmes¹ がイオン交換樹脂の合成に成功してイオンの分離に新しい方法を導入して以来、化学技術者に特殊な単位操作が提供されることになった。其後交換容量及び安定性が改良されたので利用面が益々拡大しつつある。ただ比較的高価な為には他の操作に普及していないが、イオン交換樹脂の特性を明にして、適当な方面に利用すれば、化学工業の形態を変え、研究上の困難を打開し得る所が少くない。最近数年間に於ける研究文献を見ても、水の処理以外の部門の比率が飛躍的に増大しつつある事実は此の樹脂の将来性を暗示するものである。

II イオン交換樹脂の構造

イオン交換樹脂としての第一条件は水、アルコール、グリコール、その他の溶媒に完全に溶けない事である。樹脂を25~50年間も溶媒と接触させておいて、重量も変らず物理的にも化学的にも変色しないでおきたいという期待もあるから、溶けないという事は仲々厳しい条件である。例えば、炭酸カルシウムは普通には水に全く溶けないと考えられているが、2ガロン/立方呎/分の流速で交換すれば炭酸カルシウムは、約1年後には全く溶けてしまうであろう。此の様に溶けなくする為には樹脂を橋掛して大きな網状分子にすればよいので、熱硬化性樹脂の場合と同様である。熱硬化性樹脂は一般に溶剤に溶けず耐熱性も大きいが、此等の性質はイオン交換樹脂に望ましいので、初期の交換樹脂の母体としてはフェノール・フォルムアルデヒド、メラミン・フォルムアルデヒド、尿素・フォルムアルデヒド等の普通の熱硬化性樹脂が用

いられて来た。交換樹脂の物理的性質は大部分、化学的性質もいくらか橋掛構造の性質に左右される。例えば溶媒中の膨潤の程度は網状構造の目の丈夫さに支配される。連鎖中の100原子毎に橋掛けされている樹脂は湿潤状態では、乾燥状態の凡そ10倍に膨潤するとすれば、10原子毎に橋掛されている樹脂は乾燥体積の20%程膨潤するに過ぎない。フェノール・フォルムアルデヒド型の交換樹脂はアルカリ性酸化剤に対しては不安定であり、尿素フォルムアルデヒド型交換樹脂は強酸には耐えない。廣範囲のpHに於て又高温に於て加水分解しないという第一条件の為に、多くの重合体はイオン交換樹脂の製造という点からは不適當である。実際は次の二種類の連鎖のみが用いられている。



此の二つの中では鎖状炭素結合の方が一般には高温でも安定度が高い。

此の網状骨格にイオン性の基を結合させればイオン交換樹脂を造る事が出来る。カチオン交換基としては $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$, 等が、又アニオン交換基としては $-NH_2$, $-NOR$, $-NR_2$, $=NR_3$ 等が有効である。イオン交換基の性質は、樹脂中にあつても簡単な有機化合物中にある場合と同様である。例えばフェノールスルホン酸がサリチル酸に比べて強酸であると同様、総てのスルホン酸型樹脂はカルボン酸型樹脂よりも強酸性である。又アエリンが弱塩基性であり、メチールアミンが強塩基性であるのと同じく、総ての芳香族アミン樹脂は脂肪族アミン樹脂よりも塩基性が弱く、どの様な交換基