

きさのものが造られる)、その上出来た成品が狂わない利点があり、又スチロールに限らず一般熱可塑性樹脂に対してであるが、drycoloring systemと云う簡単に好みの着色を自家で出来る方法が完成し、色々の面からこの種のプラスチックの将来は益々明るい。

塩化ビニル樹脂

日本でも塩ビの隆盛さは御承知の如くであるから、一見アメリカと遜色ない様に見えるが、よく観ると表面仕上げの装置、技術にかなりのへだたりがあることが判る。

又plastisolの利用が本格化し、多量生産に利用する為の装置が作られている。plastigelとしての使用法も又新しい進歩である。

其他の樹脂類

アクリル樹脂は航空機用以外は殆んど裝飾用材料であるが同じ形のものは要求が少く、成型では仕事になりにくいがあるので、然し是非欲しいと云つた種類のものをこの材料で、手加工して造りあげることが多い。

ポリエチレン成型品が市販にも相当出廻る程になつたが、特に瓶の成型法は昨年のハイヤット賞(アメリカで毎年最もプラスチック生産に貢献した人に与えられる)を得た程で、薬品用、化粧品瓶として既に必要欠くべからざるものとなつた。

ナイロンも成型物として進出し、デリケートな形で強靱性が要求される成型物に対しては価格は未だ少し高いが独壇上である。

珪素樹脂、弗素樹脂、電気導電性樹脂等に就ては未だ技術的に述べる知識を持たない。

成型加工装置に就て

Injection molding pressの新しいタイプに就て前述したが、大型の射出成型機がだんだん造られ、200 オンス以上のものが9台も稼働して居り、最大のものは300 オンスと云われる。

Compression molding pressは全自動式、半自動式のものが造られ、成品の均一性、生産管理の容易さ、能率のよさを大いに喧傳している。

又同じくCompression moldingに必要な高周波予熱装置、タプレットマシン、pressの温度自動調節機等次々と新しいタイプのものが造られ、ビニル加工用の高周波マシン其他、エクストルーダー、コーティングマシン、グラニューレーター等も新形が競つている。

更に又さすがに機械化の国であるから、バリ取りとバリ磨きを同時にやる自動ターレットマシン、廢物再成の為のウェーストカッター、型をかた面だけ用い、真空中で熱可塑性フィルムを押しつけて成型するHigh speed vacuum forming press、アルミニウムを高真空で蒸発させてプラスチック表面に美しい金属膜を附着せしめる High vacuum metallizing apparatus、スラッシュモールディングを工業的に行うrotational molding機械等、色々便利な装置が実用されている。

以上簡単に上滑りの記述を行つたが、実は最近の成型加工技術に就ては化学と工業誌に、アメリカのプラスチック見聞記は高分子化学誌に既に寄校を依頼されて投稿後なので、もう少し詳細を若し御希望の方があれば両誌を御参照いただければ幸甚である。(1952. 7)

ベークライトに関する問題

浪速大学工学部 井 本 英 二

(八 浜 教 授 紹 介)

I、問題のあり方

ベークライトという商品名でよく知られているフェノール、フォルムアルデヒド樹脂は、1910年頃にベークランドが工業化の基礎を築いて以来、今日まで最も大量に生産されて来た合成樹脂である。この間約40年間、その間に繁開の差は勿論あつたであろうが、1日の絶ゆることも無く研究が続けられて来た、特に第二次大戦が始まる直前から——その頃は現在ほど新しい種類の樹脂がまだ工業化されていなかった、——ベークライト樹脂を以つて金属代用品となす研究がしきりに行われた。その中

でも独乙は最も根本的にこの問題を研究した。この研究が刺戟となつて、ベークライト生成理論の研究が勃然と起つて来たのであつたが、これに拍車をかけたのは、大戦終了後の各種合成樹脂の発展であつた。それまで合成樹脂と云えばベークライトが生産量から見て圧倒的であつたのであつたが、ビニル系の各種合成樹脂が一齊に工業化されるに及び、ベークライト工業はさすがの王座を譲り渡さねばならないかの状態に立ちいたるに到つた。かくてこの危機を切り抜ける為の努力が一段と深刻に払われるようになったのであるがその努力は詮じつめ

ると次の二方向となる。

(A) 生産費の切下げ

(B) 新用途の開拓

まず、生産費の切り下げは更に大別すると人件費の節減と原料の規格低下ということになる。人件費の節減は労賃の切り下げ(労働強化)又は生産工程の機械化ということになるがアメリカでは特に後者が進歩した。熱硬化性樹脂のプレスが自動化され、大量生産に適するようになり、甚しく改善された。しかし吾が国では、ペークライト工業の規模が小さい為に、設備費のかさむこと、及び仮に大量生産しても市販が狭隘でさばききれないこと、これに加うるに労賃の安いことが重つて機械化の方向は真剣に取り上げられるにはいたらなかつた。その代りに、我が国では人間1人当りの生産を増加させること、即ち早く樹脂が出来上ること、プレス作業は熱硬化のなるべく早いこと、が最も要望され研究された。この面の研究は経費が高ばらず、1人2人の研究家が工場の片すみでいろいろいぢくつていううちに、多少ともよいものにぶつつかるという実績から、どこの工場でもとり挙げられ行われたものであつた。算えれば、これが我が国の第一研究テーマであるとも云えよう。この研究と同時に原料の規格低下も各所で行われた。そのありふれた例は、

石炭酸の代りにクレゾールを、キシノールを使うという試みであろう。又、戦時中ホルマリンが高価であつた頃は、その代りにフルフラールを用いる事が考えられ、大いに検討された。しかし、石炭酸の代りにオルトクレゾールやパラクレゾール、又はキシレノールを使えば製品の質が低下することは、従来の理論から云つても、又経験から云つても明らかである。そこで、何とか反応条件を多少変更したり又は何か適当なものを僅か加えたりしてこの欠点を補えないか? という試みがしきりに探索されるに至つた。これが吾が国のペークライトに関する研究の第二テーマであつた。この研究は果して遂行されたであろうか? 実際にクレゾールやキシレノールを原料としたペークライトパウダーが市販されているところを見ると、一応解決されたと云えるかも知れないが、実は、低級品を作っているに過ぎないのであつて決して満足出来る程度に解決された訳ではないのである。

結局、吾が国では生産費の低下の為に技術的には以上二項目のテーマが研究されたのであつた。しかし、これらのテーマにはどちらも解決されていない。その故に、ペークライトの生産は依然として3000~4000屯であり、今や尿素樹脂の半ばに頓落しつつある。

しからば、ペークライトを新用途に開拓してその生産を飛躍的に増加せしめることは出来ないか? まず一番簡単なことはペークライト樹脂を余り変更しないでそのま

ま新しい方面に応用することである。しかし既に40才という老齢に達しているペークライトにとつて、何か軍需品の生産等という特別なものがない限り、今更、3000屯の生産量を6000屯に引き上げる新手は実は見つかりそうにもないのである。アメリカなどではポストフォミングが行われ、スーツケース、キャビネット或は建築材料がかなり大量に生産されている様子であるが、この方面の進出もやはり設備費の高ばること、市場の問題にからんで吾が国では尙具体化の域に達していない。かくて、一歩ゆづりペークライト樹脂を多少変更して、その新しい性質によつて新しい方面に利用することが出来ないか? 或はペークライトの従来の短所を改善して、新方面に利用出来ないかが最後の切り札として問題になつて来る。

これがペークライトに関する第三の研究テーマである

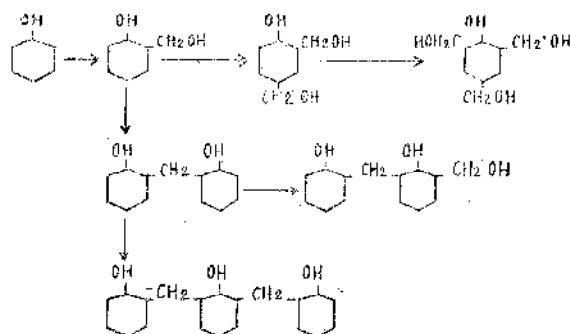
この解決策の成果として、例えば常温硬化性塗料、フェノール・ゴム混成樹脂等があげられよう。

いづれにしても、ペークライト工業の現在の危機を切り抜けるには、以上述べて来た技術上の三テーマを解決する外にはない。このテーマを解決することはほもはやその場しのぎの研究では駄目であつて、フェノール樹脂生成機構そのものを根本的に解明していくより外に方法がない。これがフェノール樹脂の基礎的な研究が現在より一層真剣な面持ちでとり上げられている所以である。

II、フェノール樹脂生成機構に関する現在の智識とテーマ

我々はフェノール樹脂の研究課題がどの方向に指向されるべきであるかを知つた。従つて次はこれをいかに具体化すべきかが問題となる。この場合、現在迄に我々が積み重ねて来た智識をまづ整理することが必要であらう

さて、フェノール樹脂の主成機構について、つい暫く以前まで我々の知つていた映像は凡そ次のようなものであつた。



この間に於て、右に進むほどメチロール基を生じ、下に進むほど、メチレン結合で結ばれた多環体を生じる。このように、フェノール樹脂はフェノールがメチレン結合で多数結ばれたものであつて、それが線状の場合はノボ

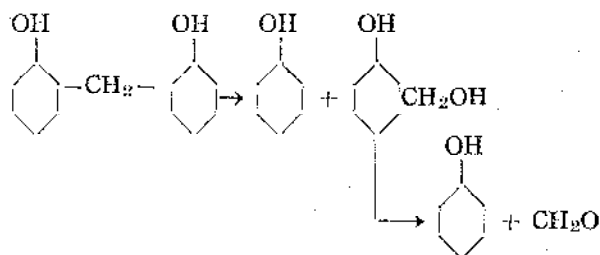
ラック、網状の場合はレジット(ベークライトC)である。吾々がフェノール樹脂の生成機構——従つてその構造式についてえがいていた映像は結局これだけのものに過ぎなかつた。この考え方はKoebnerの論文で述べられたものである。そして又、この反応機構はフェノールとフォルムアルデヒドが、次の存在で触媒下に反応する場合も、或は又プレスの際の熱硬化の場合も全く同様に起ると想像されていた。これは大胆な外挿であつた。しかし、余りにも大胆すぎると感じられたのが、やつと10年前であつた。Zieglerや Hultsch, Euler 等がフェノールアルコールを加熱して、エーテル結合やキノソメチドの生じることを明らかにして始めて熱によつてそういう別の反応が起つていることが明らかになつたのである。かくて、フェノール樹脂の生成は溶液内では Koebner 流の考え方が、熱硬化時は Ziegler や Hultsch 等の考え方が各々起つていることが認められるに至つた。これが、現在我々の描いているフェノール樹脂生成機構の全貌である。この既存の智識の上に立つて、吾々は具体的な問題を組み立てようとする。

まづKoebner 流の考え方——メチロール基が出来て次にメチレン結合に変じて行くという機構は、触媒の種類と結びつけられる。酸触媒を用いるとメチロール基生成反応よりメチレン結合生成反応の方がはるかに早い。垣内氏によるとある条件下では6~8倍、しかしアルカリ触媒の場合は逆にメチロール基生成反応に比しメチレン結合生成反応の方が遅い。これは理論から導き出された法則ではなくて、酸触媒の場合は可溶性の樹脂が、アルカリ触媒の場合は不溶不融性のベークライトCに結局変るといふ事実から推定された法則である。とすると、この法則をもつと具体的に定量的に知ることが望ましい。

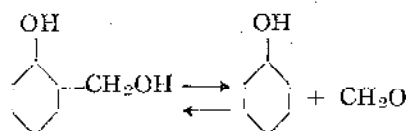
というのは、若しメチロール化とメチレン化の反応の機構がわかり、その各々の反応を自由に駆使することが出来るようになれば、任意の構造のベークライトを作り得る可能性が生じて来る。かくて、この二種の反応について酸やアルカリの種類、量、濃度、フェノールとフォルマリンの配合比、温度等の影響が検討され、フォルムアルデヒドの減少速度等がくりかえし多数の人々によつて検討された。所が、それにも拘らず実は本当の所はぼつきりしていない。というのは、次の様な問題がひそんでいるからである。即ち、石炭酸では2個のオルト位と1個のパラ位とが反応する訳であるが、この時オルト位とパラ位とは反応性が等しいか？従来は等しいという仮定の下に速度論的な計算や議論が行われて来た。しかし等しくないらしいのである。酸触媒の場合はパラ位の方が反応し易いが、アルカリ触媒の場合は触媒の種類によつて違つて来る。例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化バリウムと変えると、この順にパラ位にメチロール基

の入つたフェノール・モノアルコールが多く出来て来る。モノアルコールに、第二のメチロール基が入る場合もやはり最初のメチロール基の位置によつて入り易さが違つている。勿論、二核体、三核体になるとメチロール基の入り易さは各々が、又その中でも場所によつて反応のし易さがちがつている。こういうようにメチロール基の入り易さが違う上に、メチロール基の反応性即ちメチレン結合に変じる容易さが又場所によつて違うのである。例えばパラメチロール基はオルト・メチロールより反応し易いというが如くである。このような細かいことを今更らしくつつくのは、少しく泥纏の感じが無いでもない。しかし実際は工業的な意味から云つても無意味ではないのである。例えば大阪市立工業研究所の瀬戸氏の構想はかうである。

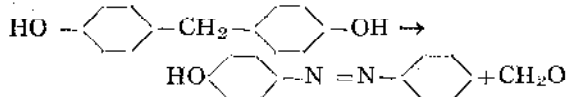
仮にパラ・メチロール基がオルト・メチロール基より遙かに早くメチレン結合に変じるものならば、最後のキエアーはパラメチロール基でやらせる様にすればよいであろう。とにかく、メチロール基の入り易さ、及びそのメチレン結合への変換のし易さ、がもつとも委しくわからないと、我々は結局どのような構造のレゾールやノボラックを作つてよいかがわからないのである。だが、これを解明することは実は大変なことである。従来はこれを分析する方法が全くなかつたのであつたが、最近ペーパークロマトグラフィーを用いて定性から定量を行おうという試みが盛になつて来た。定性の方は一応可能となりいろいろなものが確認されて来ている。例えば2, 4, 6-トリメチロール・フェノールは瀬戸氏によつて始めて単離されている。定量の方は尙正確ではないが、井本稔氏によつて吸着されたフェノールを溶出し、これを適当な試薬を用いて発色せしめ、その発色の度合を比較して定量しようとして行われている。こういう定量法が正確に行われる様になれば、その成果は全く大したすのであろう。さて、メチロール基とメチレン結合の生成速度比を求めるときに、次の第二の問題がある。それはメチロール基やメチレン結合が切れるという現象である。



この反応は従つて、次の平衡反応をも意味している。

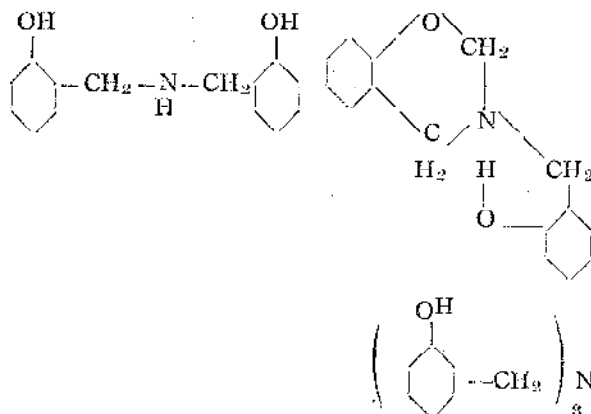


だから純フェノールアルコールを取り扱っているつもりでも実際はそうでないこともあり得る。このような脱メチロール基の反応は最初フェノール・アルコールの臭化カリ臭素酸カリ法によつて臭素数を求める時に認められ、続いてZieglerがギアゾニウム塩のカップリングによりメチレン結合の切れることを認めて更に一般化されるに至つた。



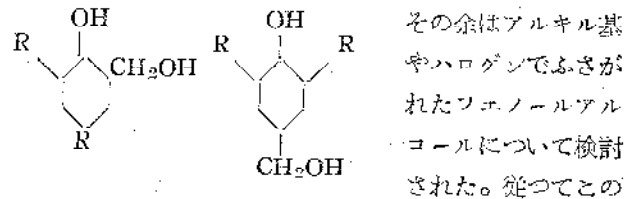
この反応はカチオノイド試薬による置換反応であるが、フェノールアルコールの脱メチロールはアルカリによつても起る。このようにメチロール基が出来たり、消失したりするとなると、これは又メチロール化とメチレン化の速度比の問題が複雑になつて来る。一般にノボラックの分子量はせいぜいで数核体止りである。レゾールの平均分子量も2〜3核体程度である。若し附加縮合反応が順次進んで行くものであれば、もつと平均分子量の大きい樹脂が出来てもよい筈である。ところがそれが出来ないのは或は高分子が出来かけると切れて小さい分子に戻るためであるかも知れない。こういう考え方はまだ生れて来たばかりである。まだまだ委しい検討が必要である。

以上述べて来た諸問題が未解決である為に、結局石炭酸とフォルマリンと触媒をどのような割合で、何度で何時間加熱した時、どんなレゾールやノボラックが出来ることがわからないのである。こう云う問題はもつと丹念にしらべられなければならない。その結果、場合によると樹脂を製造する為のもつとよい方法が見付かるかも知れないし、場合によると見付からないかも知れない。だが上の議論は全部Koeberの機構は立つての考え方であつた。しかし、溶液中でも本当にこれだけの反応しか起っていないか？さういふ疑問は煩瑣哲学に属するものであるか？煩瑣哲学的と云つて無視することは簡単であるが、しかし、実際は外の反応も起つているらしい。その良い例はアムモニヤ触媒の場合である。この場合には次のような化合物が単離されている。



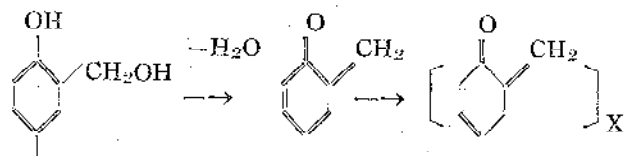
又、アゾメチン結合の生成が認められ、これがアムモニヤ触媒の場合の初期黄色の原因であることが推定されている。かくして全ての場合にKoeber流の考え方を適用してしまふことは誤である。まだまだ模型実験がくりかえされて新しい型の反応があるか否か検討されなければならない。

先に熱硬化反応は Ziegler, Hultsch, Euler 等によつて検討され、エーテル結合説、キノンメチド説が唱出されるにいたつたことを述べたが、これらは反応速度論的には尙委しく検討されていない。エーテル結合生成に関する研究は、次式の如くメチロール基 1 個だけを持ち、

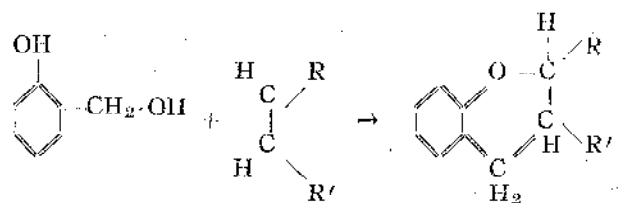


その余はアルキル基やハロゲンでふさがれたフェノールアルコールについて検討された。従つてこの

ような場合はメチレン結合の生成は起り得ない。しかし実際はこういう特別な事情は滅多に起らない。だから本当はエーテル結合の生成が先か？メチレン結合の生成が先かが問題になる。これに関する模型実験も無いことはないが、しかし尙不十分である。又、エーテル結合の生成が溶液内でも起つていると説く者もあるが、これも確かではない。キノンメチド説になるともつと推定的である。キノンメチド説は次式の如く



キノンメチドを生じ、これが酸化還元又は重合を行うという説であるが、中間体のキノンメチドが取り出された訳ではない。しかし生成物の種類から考えるとキノンメチドの中間生成は確からしく考えられる。キノンメチドが二重結合に働いて次式の如くクロマン環を作ることとは



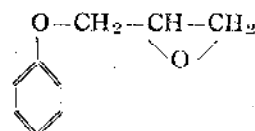
多くの実験で認められている。この二重結合との反応はフェノールアルコールによるゴム加硫に応用され、新しいフェノール樹脂の応用を展開するに到つた。又、乾性油と反応させて、乾燥性のよい丈夫な被膜の塗料を作るともこれによつて可能となつた。しかしフェノール樹脂の構造という点から見ると、やはり反応速度論的な研究が実施されていない為に、まだまだの感が深い。

Ⅲ、研究のギヤツプ

第Ⅰ節でベークライト工業が直面している問題を取りあげ、第Ⅱ節で現在の純学問的な研究テーマを述べた。

この二つの間の関係は前節の各所で触れたように必ずしも遊離していない。時によつては学問的な研究が技術を押し進めた例も少くない。しかし学問の現在たどっている道は、實際製造家の側から見れば日暮れて道遠しの感がないであらうか？それはベークライトの生成機構がKobnerやZiegler 或は Hultsch等の説通りに受け入れられてその型の中でその詳細がつかまれようとしてゐるからに外ならない。現在ベークライト工業はそういうデテイルの解明だけでは、質的変換をなし得ない状態に来てしまつてゐる。この状態から飛躍がおこる為には、固つた考え方をまづ取りはづさねばならない。そして一方には純有機化学的に、他方には高分子化学的に再検討されなければならない。例えばベークライトの根本的な欠陥は耐アルカリ性の弱いこと、衝撃耐力の低いことにあるであらう。後者はゴムとの配合によつて技術的に解決されようとしているが、このように熱硬化性樹脂と線状高分子化合物とを共用して新しい性質の樹脂を作ろう

という試は現在の新しい主流になろうとしている。この問題は高分子化学的な立場から考える必要がある。耐アルカリ性の問題は未だ解決されていないが、これはフェノール性水酸基の酸性を弱めればよい筈である。その為には高分基化学的な検討の外に、純有機化学的にも考慮されてしかるべきである。例えばエピクロロヒドリンとフェノールは次式の如く反応する。



ここに生じた化合物はエポキシサイドを有してゐて非常に反応性が大きい。この系統の樹脂は塗料や接着剤として甚だ優れたものである。このように場合によつては水酸基を結合の為の官能基と変じて、同時にその酸性を消すことも考えられる。いづれにしてもフェノールフォルムアルデヒド樹脂の固定概念から離れて、全く新しい型の樹脂を新しく作り出す所に、始めてフェノール樹脂が新しい用途を獲得し、その生産量を増加して行く道があるかと思う。これが結論である

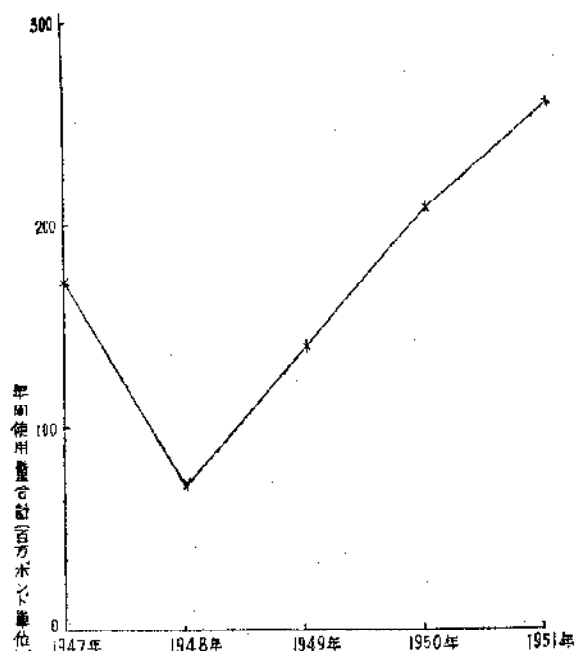
メラミン樹脂に就いて

電気化学工業K-K研究所 北川長次郎

(八 浜 教授 紹介)

1. 緒 言

メラミン樹脂の発祥は今から約15年前の1937年に遡り瑞西のCiba社のG. Widmerによつて發明されたもので、我國に於ても昭和15年頃「化学工業時報」紙に紹介された事もあるが、他国の繁榮を眼前で見なければ懸命に身をいれてやれない国民性では一般の注目を余り惹かなかつた。然し発祥国の瑞西は云うに及ばず欧米諸国では其後更に実用化の研究を進め、此の樹脂の持つ特異性を認識して一般の成型物には勿論、製紙、織布糸等の樹脂加工、塗料等に応用して、他樹脂では到底得られない独自の効果を挙げ得る事が明らかになり、その生産は第1表及び第1図に示す如く逐年増加の傾向を辿りプラスチック部門において確固たる地歩を占むるに至つた。



第1図 最近5ケ年の尿素メラミン樹脂生産量