

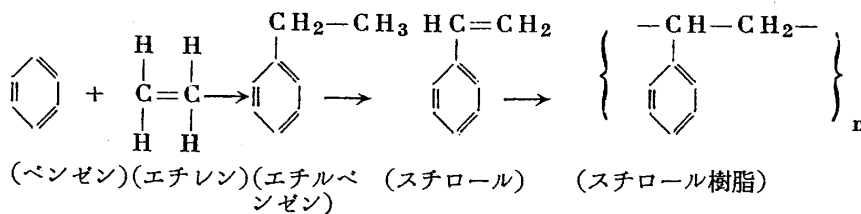
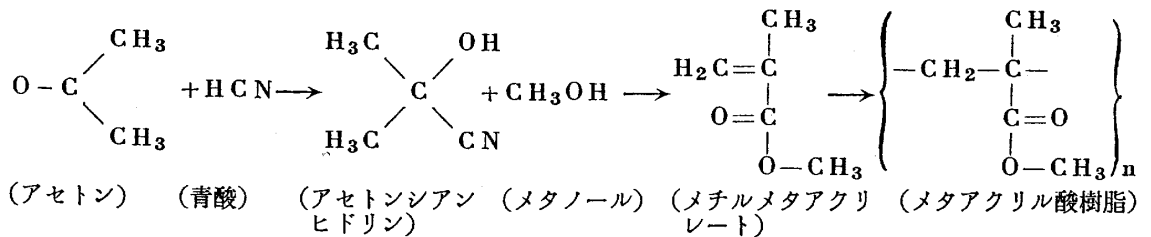
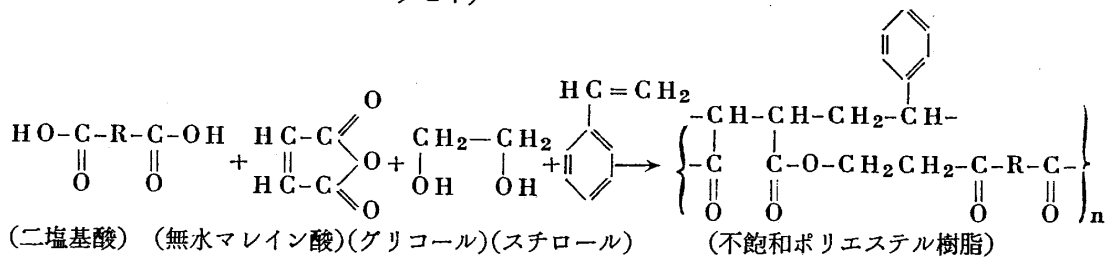
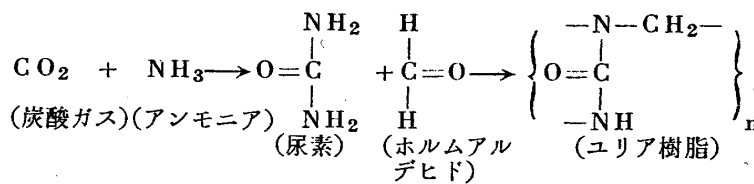
有機ガラス特にユリア樹脂ガラスについて

宮 下 史 郎

1. 有機ガラスの意義及びその種類

有機ガラス (Organic glasses) は普通のガラス, 即ち珪酸, 石灰, ソーダ等を原料とした無機ガラス (Inorganic glasses) に対し, 有機の材料を原料として得られるガラスである。有機ガラスとして今日迄に登場したもの又は, 現在登場しているものにはユリア樹脂ガラス (Urea resin glass), ポリエステル樹脂ガラス (Polyester resin glass), メタアクリル酸樹脂ガラス (Methacrylic acid resin glass), スチロール樹脂ガラス (Polystyrol resin glass) 等がある。これ等の中で, メタアクリル酸樹脂は風防ガラスとして, 又ポリエステル樹脂は強化ガラスとして特に著名である。

以上の外にもガラス状樹脂は, 幾らか存在するが価格その他の点で一般的構造材料とはならない。



2. 有機ガラスの特性

次に有機ガラスと無機ガラスとの性質の比較を示す。¹⁾

	有機ガラス				無機ガラス
	メタアクリル樹脂	スチロール樹脂	ポリエステル樹脂	ユリア樹脂	
比重	1.18~1.20	1.05~1.08	1.10~1.46	1.44	2.53
ロックウェル 硬度 モース	M90~100 2~2.5	M65~90 2~2.5	M85~115 —	M115~120 3~3.5	— 5~7
抗張力 (Kg/mm ²)	4.2~7	2~7	3~8	4~5	3.3~7.2
熱膨張係数	80~90×10 ⁻⁶	60~80×10 ⁻⁶	8~10×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁵	7.75×10 ⁻³
軟化点 (°C)	66~99	71~99	60~116	132~138	595
耐熱温度 (°C)	60~93	66~96	77	121	—
屈折率 (nD)	1.49~1.50	1.59~1.60	1.53~1.59	1.53~1.90	1.52
透過率 (%)	90~92	88~92	85~90	95.1	87~88
吸水率 (24hr ¹ / ₈ in)%	0.3~0.4	0.03~0.05	0.15~0.60	1.0~2.0	0.0
衝撃値 (ft·lb/ノッチ) (in)アイゾット	0.4~0.5	0.25~0.5	0.3~0.4	0.25~0.35	—

上表に見られるように有機ガラスは無機のガラスのように透明度が優れ而も硬度、耐熱性、耐候性、耐水性もある程度良好であるので、ガラスとして各種構造材料として使用される。又、無機ガラスと異り割れない、即ち、衝撃耐力が大きいという事も有機ガラスの一つの大きな魅力となっている。ユリア樹脂は優れた透明度、硬度を有しているが、耐水性、耐候性に難点があり、現在ガラスとして殆ど使用されていない。

一般に有機ガラスとして問題となる点は吸湿性、反り、変形、伸縮、高温低温の脆化、風に対する抵抗力、紫外線による変化、引火性、クラック、塵埃の附着等の事項である。

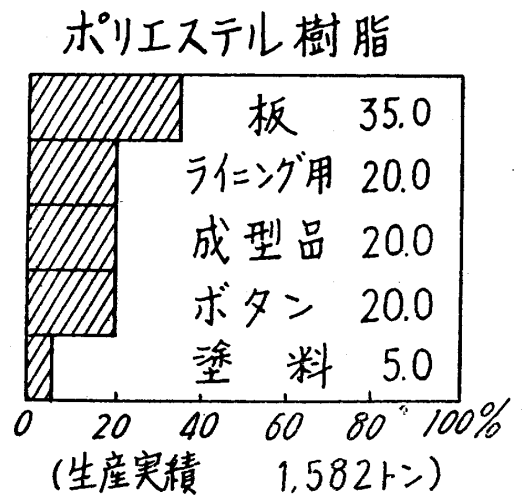
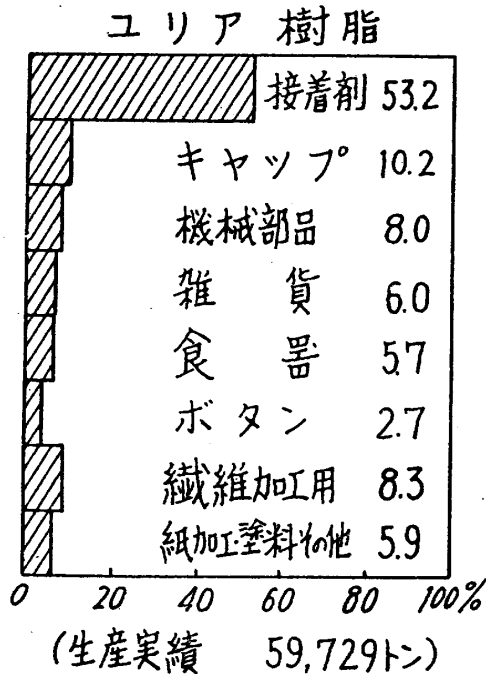
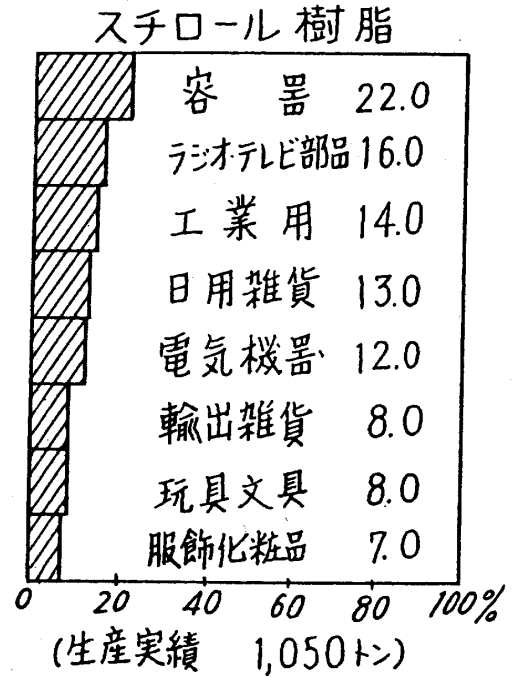
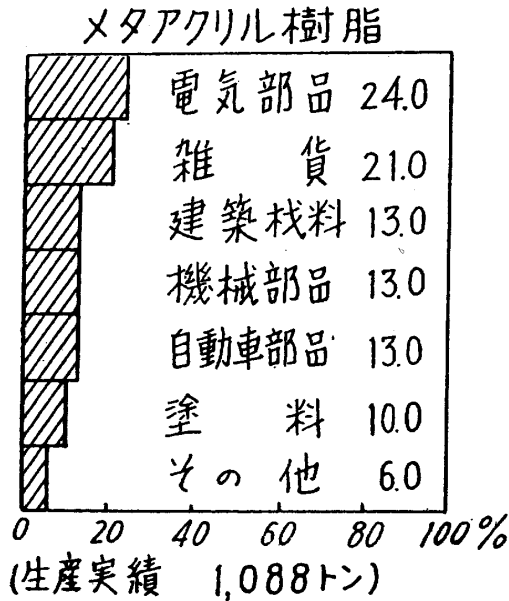
	メタアクリル樹脂	スチロール樹脂	ポリエステル樹脂	ユリア樹脂
耐吸湿性	+	+	+	-
反り、変形、伸縮のないこと	±	+	±	-
高温低温の耐脆化性	±	±	±	-
風に対する抵抗力	+	±	+	+
紫外線に対する抵抗	±	-	+	+
耐焰火性	-	-	-	+
クラックを生じないこと	+	±	+	-
塵埃の附着のないこと	-	-	+	+

(+Excellent. ±Medium. -Poor.)

3. 有機ガラスの用途

有機ガラスはその性質上、建築材料、²⁾ 裝飾材料、機械材料、照明材料、^{3) 4)} 医療材料、^{5) 6)} 光学材料、^{7) 8)} 雑貨等広い用途を持っているが、その主たる分野は所謂有機ガラスとしての建築材料、裝飾雑貨材料であろう。

昭和31年度消費比率及び生産実績 ^{7) 8)}



4. 有機ガラスの製法

熱可塑性樹脂（メタクリル樹脂，スチロール樹脂等）の成型は主に射出成型（Injection molding）により成型されるが，メタクリル樹脂の場合，注型法（Cast molding）によって板等を成型する。板状物を作る要領は⁹⁾2枚の硬化ガラスの間に所望の厚さの隔枠を挿んで締めつけ，この間に樹脂を注入し，数段階に分けて徐々に加熱し，型を水中に投じて急冷させ硬化させるのである。注型法はポリエステル樹脂，^{10) 11)}ユリア樹脂にも適用される。^{12) 13)}近年，特に注目されている所謂強化ガラス（F. R. P.）はポリエステル樹脂をガラス繊維に含浸せしめたもので，その優れた機械的強度特に，その衝撃耐力は各種の構造材料に賞用されている。^{14) 15)}

5. ユリア樹脂ガラスについて

ユリア樹脂は尿素とホルマリンとの縮合重合によって生成される。その純粋樹脂の性質は製法，モル比，可塑剤の量，種類等によって相違する。最初に（1921年）市場に発表された透明ユリア樹脂，所謂ポロパス（pollopas）は成型後の収縮，反り，湿気の吸収放出等より起る亀裂等のために実用化されるに至らなかった。

その後，いろいろ改良研究が行われていたが余り芳しい結果を得ていない模様である。

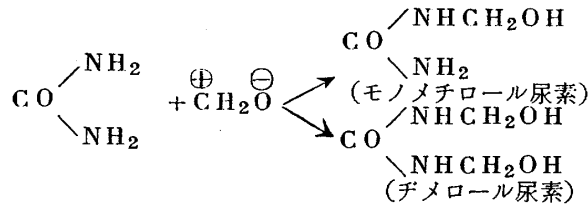
一例として1945年 Modern Plastics 誌に紹介されていたpollopas（但し成型材料）の製造処法は次のとおりである。¹⁶⁾

原 料 名	標準品	普及品	特殊品 (着色品)
尿 素	90Kg	120Kg	110Kg
チ オ 尿 素	40	—	20
メ ラ ミ ン	—	—	—
ホ ル マ リ ン (30%)	300	300	300
α セ ル ロ ー ス (85~88%)	105	105	105
ア ン モ ニ ア (d=0.90)	4.5	5.4	4.5
炭 酸 マ グ ネ シ ウ ム	0.13	—	0.13
ス テ ア リ ン 酸 亜 鉛	0.95	0.5	0.9
ヘキサメチレンテトラミン	—	1.5	—
亜 鉛 華	—	0.1	—
硬 化 剤	—	0.8% α-α-チク ロロヒドリン又 は 1.5% 硫酸亜 鉛	—

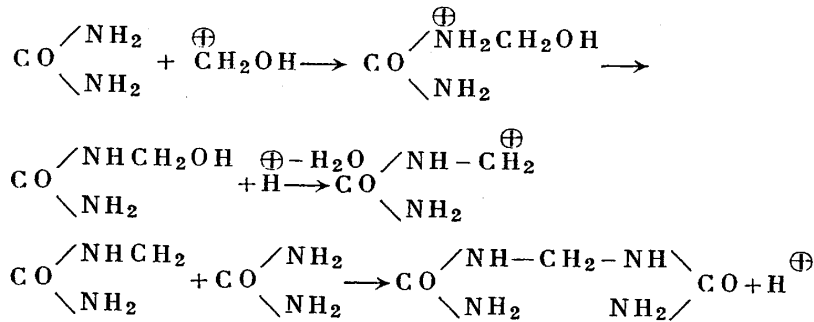
ユリア樹脂の生成機構即ち，尿素とホルマリンの反応機構は今日迄数多くの研究があり，樹脂の製法に関する特許も数多く紹介されている。¹¹⁾しかし，その反応機構の複雑さから今日なお不明の点が多く定説はないが，次のように考えられる。¹⁷⁾

即ち、尿素は2個のアミノ基を有しそのN原子は非共有電子対を有しカチオンを引きつけて配置結合を構成せんとするアニオノイド反応体である。ホルムアルデヒドは水和して酸性又はアルカリ性に於いて夫々メチロール ($\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{H} \xrightarrow{\oplus} \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$), 又はホルムアルデヒド分子内イオン ($\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{OH} \xrightarrow{\ominus} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^{\ominus}$) を形成し、前者は、付加縮合反応に、後者は付加反応に供せられる。即ち

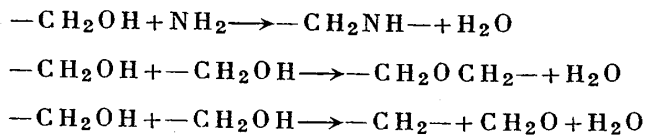
アルカリ性



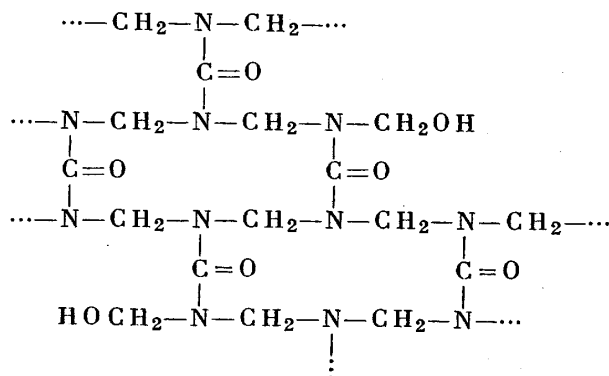
酸性



故に、低温アルカリ性によって得られるモノ、ジ・メチロール尿素同志を加熱するか、又はその高濃度水溶液を加熱するか、或はPHを下げるかするとメチロール基、アミノ基は次のような化学結合をして付加及び縮合反応をくり返して高分子に成長していく訳である。



そして、最後に次のような構造を有する不溶不融性の硬質高分子となる。



しかるに最終物質でも、なお少量のメチロール基、アミノ基が残っているので、これが親水性、老化性等の原因となっている。これがユリア樹脂の欠点で、この改善のためにいろいろ工夫されている。例えば、¹¹⁾フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂等との混成樹脂としたり、脂肪酸のエステルを添加したり、メチロール基等を疎水性の他の基にて置換したりする。耐老化性のためにはフェノール樹脂、芳香族スルホナミド等を加えるか、ポリビニールアルコール、グリセリン、エチレングリコール等を加えて可塑化し、成型後の反り及び亀裂防止を行う。

しかし、透明樹脂の製作に当って最も問題となるのは縮合物中の水分、未反応のホルマリンを如何によく除くかということである。このためには、ハロゲン化水素ガス又は酸性ガス体含有させて硬化促進する方法、有機溶剤又は、不乾性油中で縮合体を得る方法、二次的、三次的にユリア、メラミン、フェノール等を加えて遊離のホルマリンを捕捉する方法、液状縮合体に空気又は不活性蒸気、不活性ガスを吹込む方法、ブタノールを添加し水と共沸混合体を作る方法等がある。

透明ユリア樹脂を得るために、以上のような研究、特許が過去に於いて行われたが、これによって決定的な解決はなく、今日有機ガラスとして殆んど使用されていない。反応機構そのものに対する検討及び成型法に対する工夫が、もっと必要となって来るのではないだろうか。

我国に於いて、資源的にも恵まれ、而も生産量の多いユリア樹脂の用途の開拓として透明樹脂の製造は忘れられた分野ではないであろうか。

(追 補)

6. 過量のアンモニアを使用せる場合のユリア樹脂の生成について

筆者は先づ硬化触媒の種類とその影響についていろいろ調べてみたが、これといった結果は得られなかった。そこで、反応機構の根本を再検討する目的で先づアンモニアの量の如何がどう影響するかを調べてみた、尿素とホルムアルデヒドのモル比は1 : 1.8~2.2モルが良いとされているので¹²⁾1 : 2モルとして行った。

その結果は下表の如くで尿素1モルに対してアンモニア0.25~0.33モルを使用した場合に良好な結果が得られた。

No.	尿 素	ホルムアルデヒド	アンモニア	ゲル化	備 考
	mol	mol	mol		
1	1	2	0.9	○	} 白濁, 多量含水してゲル化, 後収縮著るしく亀裂発生
2	1	2	0.17	○	
3	1	2	0.25	◎	硬化良好, 亀裂なし, 少し収縮
4	1	2	0.33	◎	硬化良好, 亀裂なし
5	1	2	0.42	○	硬化に長時間要す, 発泡
6	1	2	0.50	×	硬化せず, 発泡著し
7	1	2	0.75	×	硬化せず
8	1	2	1.00	×	硬化せず, 粘稠体

(硬化触媒として酢酸, 及び塩化アルミニウム-ホルマリンペーストを使用した。後者の硬化作用は良好であった。)

上記のように興味ある結果が得られたが, 今後, 更にこの問題を追究し, 更に得られたユリア樹脂ガラスの成型性, 耐候性等についても調べてみたい。

(参 考 文 献)

- 1) 合成樹脂工業研究会; “合成樹脂便覧” その他
- 2) 桑 ; “プラスチック” Vol 6, No. 3,38 (1955)
- 3) 児玉, 那須 ; “ ” Vol 7, No. 11,1 (1956)
- 4) 伊丹, 前沢 ; “ ” Vol 7, No. 11,16 (1956)
- 5) 荒 ; “ ” Vol 6, No. 9,10 (1955)
- 6) 曲 谷 ; “ ” Vol 7, No. 10,16 (1956)
- 7) J. P. I. A. ; “Japan Plastics” 46 (1957)
- 8) プラスチック協会 ; “プラスチック” Vol 8, No. 6,10 (1957)
- 9) 大島, 瀬戸 ; “合成樹脂の成型加工法” 74 (1956)
- 10) 大島, 瀬戸, 吉田 ; “ポリエステル樹脂の成型加工” 55 (1954)
- 11) “Mod. plast.” Vol 24, Aug. 302 (1951)
- 12) 布 山 ; “尿素樹脂メラミン樹脂工業” 29 (1950)
- 13) 中 村 ; “工業材料” Vol 4, No. 9,81 (1956)
- 14) 大島, 瀬戸, 吉田 ; “ポリエステル樹脂の成型加工” 27 (1954)
- 15) 影山, 磯貝 ; “マテリアル” Vol 3, No. 7, 19 (1955)
- 16) “Mod. plast.” Vol 23, Oct. 152 (1945)
- 17) 布 山 ; “工業材料” Vol 5, No. 10,10 (1957)