

## フェノール樹脂 (phenolic resin)

石炭酸樹脂ともよばれ、フェノール類とホルムアルデヒドとの反応によって生成する熱硬化性樹脂であり、合成樹脂のうちでもっとも古いものである。

### 【歴史と発展】

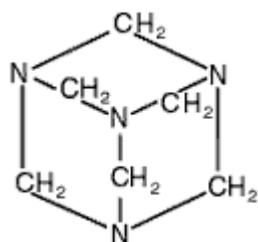
1907年7月にアメリカのベークランドがフェノールとホルムアルデヒド樹脂の成形法について有名な「加熱と加圧」方法特許を申請した。この技術によって最初の完全な合成高分子材料として幅広く応用することが可能となった。彼が商品名として「ベークライト」**Bakelite** を登録し、この名称はいまでも使われている。最近新しい合成高分子材料が非常に伸びてきているが、30年ほど前まではこの樹脂が多量に生産されていた。いま身近に目にするフェノール樹脂製品は黒色のソケット、スイッチなどの配線器具、食器などだが、そのほかに接着剤、積層板、砥石(といし)用樹脂、シェルモールド用樹脂(鑄造工業に用いられる)やブレーキ用樹脂として多量に消費されている。

### 【製造法】

フェノール類とホルムアルデヒドを加熱して低分子量(分子量1000以下)の粉末または粘り液体の初期反応物をつくり、必要に応じてパルプや木粉などのフィラー(充填(じゅうてん)材、filler)を加えて十分に混合したのち、型の中で加熱硬化させる。

フェノールとホルムアルデヒド(ホルムアルデヒドの水溶液すなわちホルマリンを使用する)との反応は、反応系が酸性か塩基性(アルカリ性)かによって初期反応生成物が異なる。

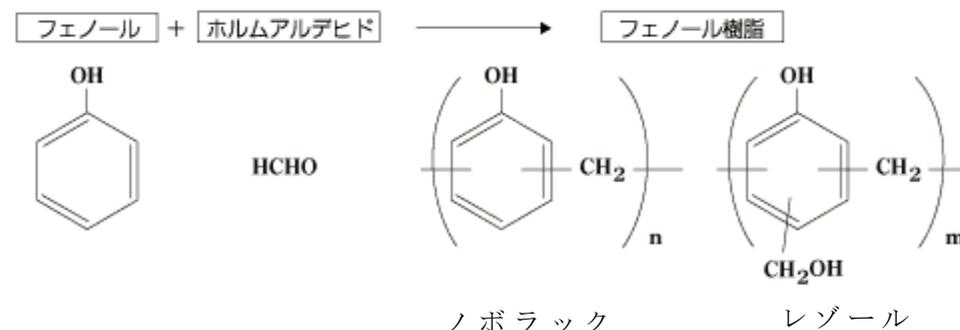
反応系が酸性の場合、初期反応生成物の一つであるノボラック novolak は、ヘキサメチレンテトラミン(HMTA)を架橋剤として、ノボラックに対して10%ぐらい添加し、150~160度Cの加熱・加圧下で硬化させる。HMTAは115度C以上で熱分解してホルムアルデヒドとアンモニアになる。このホルムアルデヒドがノボラックを架橋し網状構造の硬化物を与える(二段法)。反応系が塩基性の場合、初期生成物として得られるレゾール resol (ベークライトAともいう)の硬化は、架橋剤を必要とせず130~200度Cの加熱・加圧で硬化する。



ヘキサメチレンテトラミン

フェノール樹脂は、ノボラックタイプとレゾールタイプの2種に分けらる。

ノボラックタイプ(通常は固形状)は酸性触媒で反応させたもので、それだけでは反応性がなく硬化剤と共に加熱することにより反応が進み3次元架橋(網目状構造)し硬化に至る。レゾールタイプ(通常は液状)はアルカリ触媒で反応させたもので、加熱することにより反応が進みノボラックと同様に硬化に至る。



## 尿素樹脂 (urea resin)

アミノ樹脂(アミノ基-NH<sub>2</sub>を含む化合物とアルデヒドとの縮合によって得られる樹脂の総称)の一種。尿素樹脂ともいう。

### 【製造法】

実際の製造はユリア(尿素)とホルムアルデヒドを1対2~3モルの割合に混ぜ、反応液のpHを7~8に保つ。反応温度35~70度Cで約4時間反応させ、次に減圧濃縮してその水分の20~30%を除去するか、あるいはそのままの溶液に充填(じゅうてん)材を加える。ユリア樹脂は美しい光沢のある製品を形成するのが特徴であるから、充填材としては白色の人絹用パルプを70~80%添加する。

パルプの添加によって製品の収縮を防ぎ、耐絶縁性を与え、製品の機械的強さを増加させる。パルプと混合したものは50~60度Cの乾燥器中で乾燥して水を追い出す。その間にメチロールユリアが成長していく。すなわちメチロール基(-CH<sub>2</sub>OH)の入ったメチレンユリアになる。ユリア樹脂の熱硬化はメチロール基どうしの縮合反応、メチロール基とアミノ基やイミノ基(>C=N-R, >C=N-H)と縮合することによる。いずれの反応も、水が生成する縮合反応で酸が触媒となる。実際には触媒として無水フタル酸、塩化亜鉛、塩化アンモンのような酸性化合物の少量と滑剤や顔料などを加えて微粉碎する。成形はクロムめっきした金型を用いて130~150度Cで圧縮成形する。

### 【用途】

接着剤としての用途は木材接着剤として合板の製造に用いられる。メチロールエーテルをアルコールでエーテル化したものは塗料になる。ユリア樹脂の特徴は安価なことと、着色が自由なことで、雑貨品としての用途が多く、日本では年間約50万トン近く生産されている。