



酸性触媒下でノボラック樹脂を合成する場合、フェノール (P) とホルマリン (F) の反応の仕込比は 1.05~1.7 で、 $k_a < k_b$  であり、得られる樹脂の数平均分子量は 500~5 000 程度、また、その軟化温度は 40~90℃ 程度である。

### 5.2.2 塩基性触媒下でのレゾール樹脂の生成反応

塩基を触媒とした場合、先の酸性触媒下とは逆に、付加反応が優先的に進行する。その反応機構を図 5.2 に示す。はじめに、フェノールと塩基によってフェノラートアニオンが生成する。このフェノラートアニオンの *o*-位あるいは *p*-位へホルムアルデヒドが求核的に付加し、モノメチロール体が生成する。このモノメチロール体に、さらに塩基とホルムアルデヒドが反応して、ジメチロール体やトリメチロール体が生成する。この塩基触媒下で合成されるフェノール樹脂はレゾール樹脂 (resol) と呼ばれる。

塩基触媒下でのメチロール樹脂の合成の場合、フェノール (P) とホルマリン (F) の仕込比は 0.3~0.8 で、 $k_a > k_b$  であり、ここで得られる生成物の数平均分子

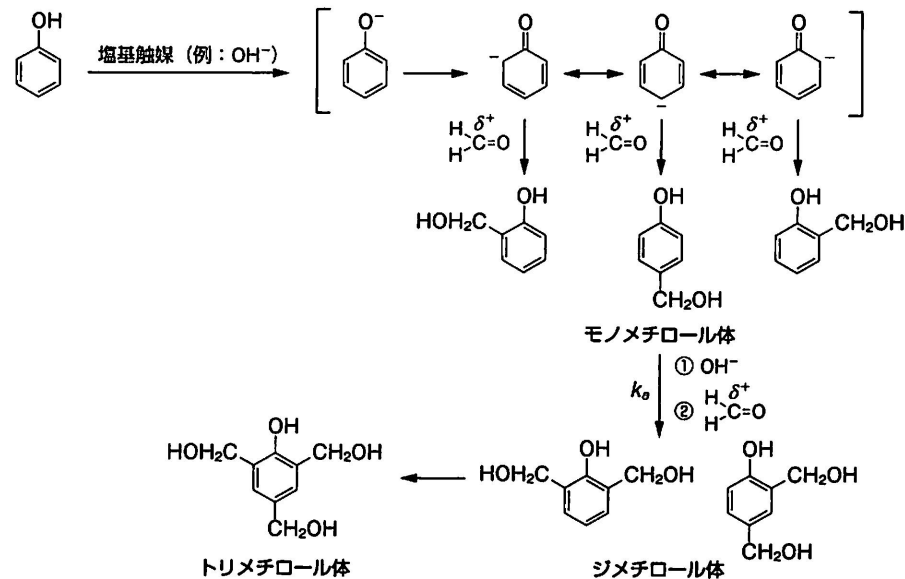


図 5.2 塩基性触媒を用いたレゾールの生成反応

量は 200~500 程度と比較的小さく、シロップ状の樹脂が得られる。

### 5.2.3 フェノール樹脂の架橋・硬化反応

酸性触媒下での反応によって生成したノボラック樹脂は、メチロール基が少ないため、加熱だけでは硬化しない。ノボラック樹脂を硬化させるには、ヘキサメチレンテトラミンのようなアミン系硬化剤の存在下で加熱する。代表的な反応例を図 5.3 に示す。

この硬化反応 (curing reaction) では、フェノール性水酸基からのプロトンがヘキサメチレンテトラミンに付加してカルボカチオンを生じ、このカルボカチオンがノボラック樹脂の芳香環に反応してメチレン結合が形成されると考えられる。

塩基性触媒下での反応によって生成したレゾール樹脂は、加熱あるいは酸を加えることによって硬化する。その反応例を図 5.4 に示す。レゾール樹脂のメチロール基が脱水縮合反応することによって、三次元化し不溶不融のフェノール樹脂となる。

これらの硬化反応によって、ノボラック樹脂およびレゾール樹脂から、代表的な熱硬化性樹脂の 1 つであるフェノール樹脂が生成する。この際、ノボラック樹脂の硬化過程ではアンモニアが、レゾール樹脂の硬化ではホルマリンが脱離する。特に、レゾール樹脂は木材用の接着剤 (adhesives) として利用されるため、ホルマリンの除去・乾燥が十分でないと、シックハウス症候群の原因となる場合がある。

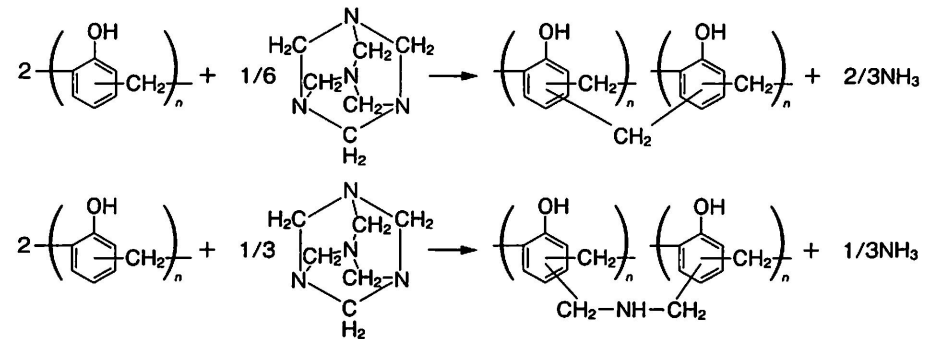


図 5.3 ノボラック樹脂のヘキサメチレンテトラミンによる硬化反応

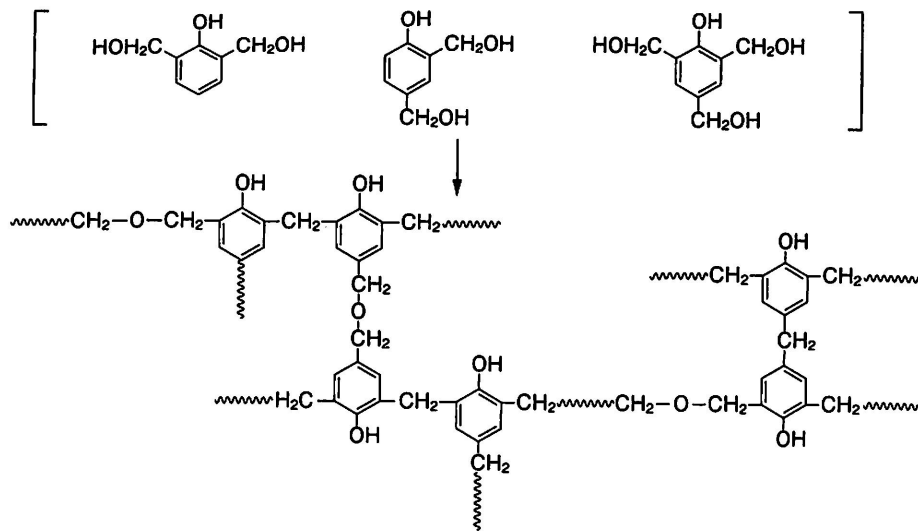


図 5.4 加熱あるいは酸触媒を用いたレゾールの硬化反応

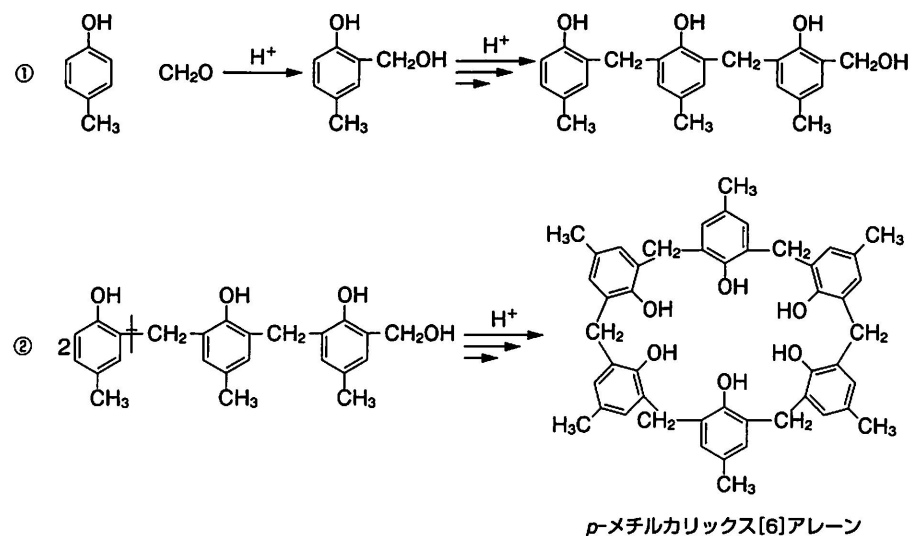


図 5.6 カリクスアレーン類の合成反応

### 5.2.4 新しいフェノール樹脂

#### [1] カリクスアレーン類

カリクスアレーン類は環状構造を有するフェノール樹脂の一種である。フェノール樹脂の合成の際に、このような環状構造体が生成することはかなり昔から知られていた。Zinke は *p-tert*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドを NaOH 存在下に加熱すると結晶が得られることを報告し、その構造式を図 5.5 のように推定している。これまでも、カリクスアレーン類はフェノール樹脂の合成の際に、生成物の一部に含まれていると推定されていたが、多くの方は単にフェノール樹脂の一成

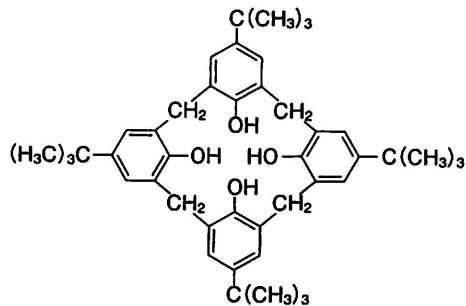


図 5.5 Zinke により推定された環状構造

分として考えていた。

しかし、最近、Gutsche らによりカリクスアレーン類の選択的合成が提案され、新しい機能材料 (functional materials) として注目を集めるようになった。提案されている反応機構を図 5.6 に示す。カリクスアレーン類は、その包接機能特性を生かしてイオンの選択吸着と選択輸送、イオンの電荷分離、あるいは染料、顔料の包摂による安定化 (耐久性の向上) などに応用される可能性がある。さらに、その特殊な化学構造から高性能分子レジスト材料 (電子線レジスト) やエポキシ樹脂の高性能架橋剤としての応用なども考えられる。

#### [2] ベンゾオキサジン樹脂

フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂は、付加縮合反応によって合成される。このため縮合反応過程で低分子量化合物が揮発し、すでに述べたように環境に影響を及ぼすとともに寸法安定性の低下などを引き起こす。そのため付加縮合反応以外でフェノール樹脂類似の熱硬化性樹脂を合成することも検討されている。その1つが図 5.7 に示すベンゾオキサジン樹脂である。原料モノマーはフェノール (図 5.7 ではビスフェノール A) とアルデヒドとアミンの反応によって合成される。このモ

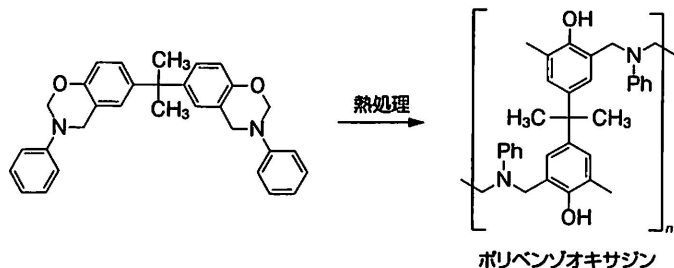


図 5.7 ベンゾオキサジンの硬化反応

ノマーを 200℃ 以上に加熱すると開環重合反応 (ring-opening polymerization) によってフェノール樹脂と類似の構造を持った熱硬化性樹脂が得られる。

### 5.2.5 フェノール樹脂の用途

フェノール樹脂は歴史の古い樹脂である。フェノールとホルムアルデヒドの反応によりフェノール樹脂が生成することは 1900 年頃にはすでに見いだされていた。フェノール樹脂は安価で、耐熱性や耐薬品性に優れた熱硬化性樹脂である。このため、現在も様々な工業分野で利用されている。成型品としては、黒色の電気ソケット、スイッチなどの配線器具に用いられている。また、比較的分子量の大きな固形のノボラック樹脂は、砥石の結合材、フォトレジスト材料として利用されている。ノボラック樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤としても用いられ、電子部品の封止材や電気絶縁材の重要な原料となっている。

分子量が小さくシロップ状のレゾール樹脂は、木材用接着剤、塗料、合板材料、紙に含浸することによって紙-フェノール配線基板材料などに用いられる。変わった用途では、熔融した金属を鋳造する際の鋳型の粘結剤としても利用されている。

フェノール樹脂の生産量は年 24 万トン以上であり、熱硬化性樹脂としては生産量の大きな樹脂である。

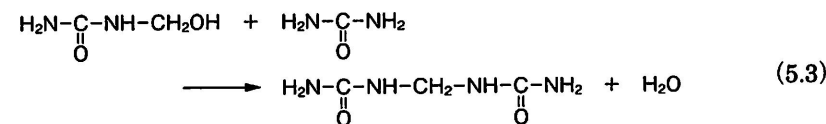
## 5.3 ウレア樹脂 (尿素樹脂)

### 5.3.1 ウレア樹脂の生成反応

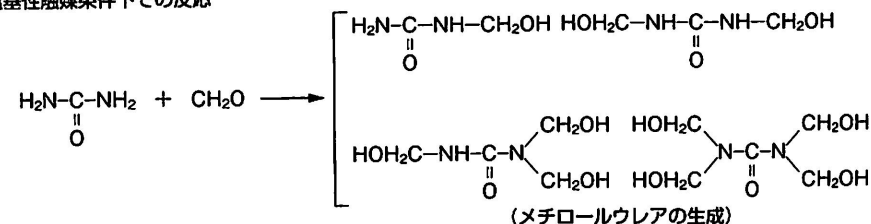
尿素 (ウレア) (NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>) とホルムアルデヒドの付加縮合によって得られる熱硬化性樹脂をウレア樹脂と呼ぶ。反応は酸および塩基触媒の両方で起こる。その反応機構を図 5.8 に示す。

尿素とホルムアルデヒドを塩基性触媒存在下に加熱すると、アミノ基の水素にホルムアルデヒドが付加して、モノメチロールあるいはジメチロール尿素を生成する。トリメチロールおよびテトラメチロール尿素の生成は無視し得るほど少ない。酸性触媒存在下では縮合反応が起こりやすくなるため、ポリメチレンウレアが生成する。

付加反応により得られたメチロール尿素を酸性触媒条件下に加熱すると、メチロール基同士あるいはメチロール基と尿素中のアミノ基が縮合し、橋かけ構造を持つ樹脂 (ウレア樹脂) が得られる。



塩基性触媒条件下での反応



酸性触媒条件下での反応

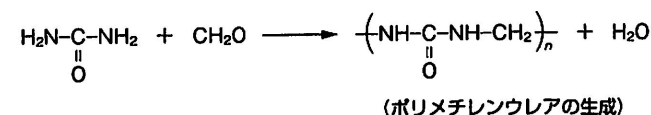


図 5.8 加熱あるいは酸触媒を用いたウレア樹脂の生成反応



### 5.3.2 ウレア樹脂の用途

ウレア樹脂は比較的安価な樹脂であり、合板やパーティクルボードなどの木材用接着剤として多量に用いられる。接着剤としては、反応途中でpHを中性に戻して反応を中断した付加縮合物を用いる。接着工程でpHを酸性に戻して、常温または加熱下で縮合反応を進めて硬化させる。ウレア樹脂の硬化過程ではホルマリンが脱離する。ホルマリンの除去・乾燥が十分でないと、シックハウス症候群の原因となる場合がある。

このほか、ウレア樹脂は無色透明で着色しやすいため、染色助剤などの繊維処理剤にも用いられる。また、成型材料として食器やボタンの製造に利用されている。

## 5.4 メラミン樹脂

### 5.4.1 メラミン樹脂の生成反応

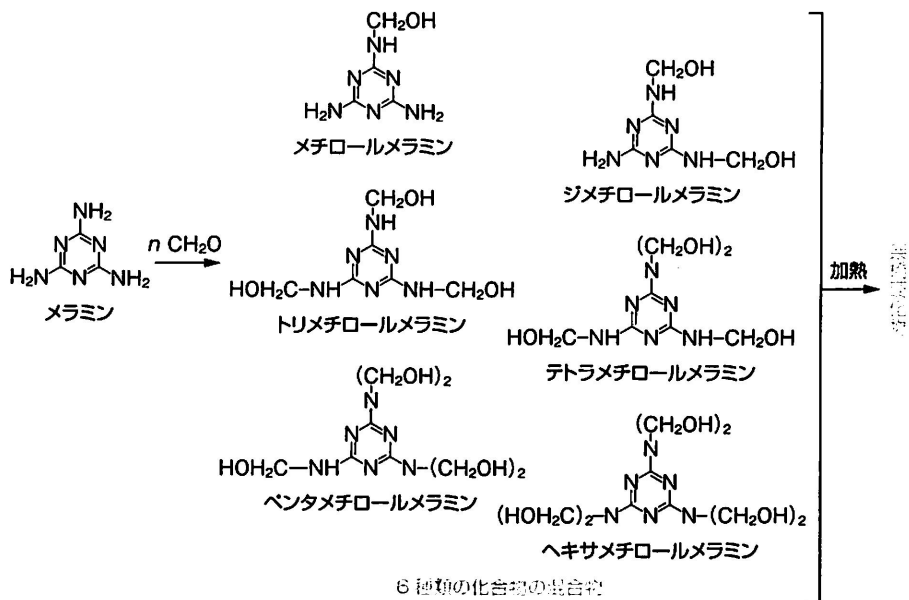
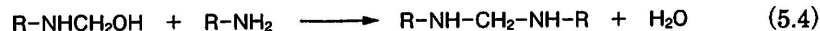


図 5.9 加熱あるいは酸触媒を用いたメラミン樹脂の生成反応

メラミン樹脂の生成反応は、ウレア樹脂とよく似ている。その反応機構を図 5.9 に示す。メラミンとホルムアルデヒドを混合し、塩基性条件下で加熱するとメラミンの側鎖であるアミノ基にホルムアルデヒドが付加してメチロールメラミンを生成する（メチロール化）。このメチロール体を加熱すると縮合反応が起こり、橋かけ（crosslink）を生起する。この縮合反応を酸性条件下で進めると主にメチレン化（-NH-CH<sub>2</sub>-NH-）が進行し

#### ①メチレン化反応



強塩基性条件下で進めるとジメチレンエーテル化（-NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH-）

#### ②ジメチレンエーテル化反応



が進行する。メチロールメラミンの架橋反応では架橋密度（crosslinking density）が高くなり、硬化物は脆くなる場合があるので、アセトグアナミン誘導体やベンゾグアナミン誘導体を併用することが多い。

### 5.4.2 メラミン樹脂の用途

メラミン樹脂は、比較的安価な無色透明の樹脂であり、合板の接着剤として用いられる。メラミン樹脂でも硬化過程でホルマリンが脱離するため、その除去・乾燥に十分な注意を要する。

また、メラミン樹脂は表面硬度が高く、耐熱性がよい。耐水性や耐薬品性にも優れているため、食器やラミネート材、あるいは木材の表面コーティング剤などに用いられている。

## 5.5 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、1分子構造内にオキシラン環を2つ以上含む化合物の総称であり、フェノール樹脂と並んで代表的な熱硬化性樹脂の1つとして知られている。様々な骨格構造を選択することによって、得られる硬化物の材料物性を幅広く調整することが可能である。また、エポキシ基の導入方法によって大きく2種類に分類される。1つは、活性水素化合物とエピクロロヒドリンとの反応によって合成されるグリシジル化合物であり、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グ

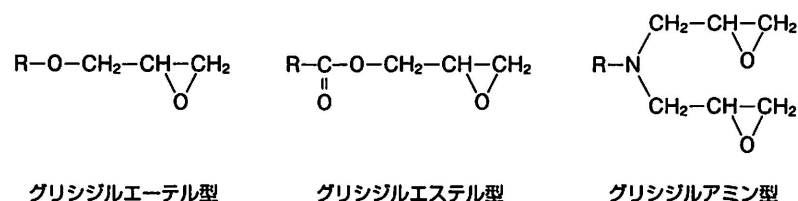


図 5.10 エポキシ基の導入方法による構造の違い

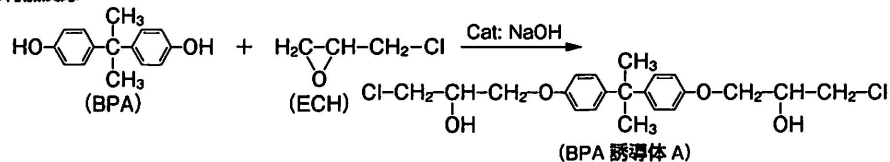
リシジリアミン型に大別される (図 5.10)。2つ目は、二重結合の酸化反応によって得られる酸化型化合物である。

このようにして得られるエポキシ樹脂を各種の硬化剤 (架橋剤) を用いて開環反応させることによって不溶不融の三次元網目構造を形成し、安定的な物性を示す高分子となる。

### 5.5.1 エポキシ樹脂の合成

一般によく知られているエポキシ樹脂として、グリシジルエーテル型に分類されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂があるが、これはビスフェノール A とエピクロロヒドリンを塩基性触媒下で図 5.11 のように反応させることによって合成される。

①付加反応



②縮合反応

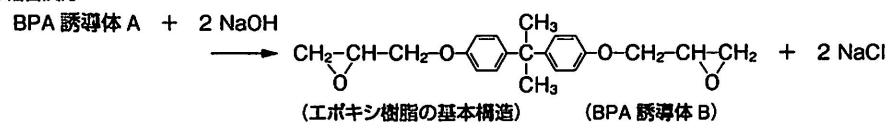


図 5.11 エポキシ樹脂の合成

図 5.11 の反応では、エピクロロヒドリンを過剰量用いることによって、合成されるエポキシ樹脂の分子量を低下させた液状のものが多く用いられる。しかしながら、用途に応じて

- ① 両者の混合比を変えたり
- ② 低分子量のエポキシ樹脂にビスフェノールを反応させること (アドバンスド法)

によって、固体状の高分子量エポキシ樹脂を合成することも可能である (図 5.12)。

その他、クレゾール型ノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させることで合成されるエポキシ樹脂は、フェノール樹脂構造を有するために耐熱性に優れ、特に電子部品材料分野で多く用いられる (図 5.13)。

先にも述べたようにエピクロロヒドリンとの反応以外では、過酢酸などの過酸を用いた二重結合の酸化によって得られる酸化型エポキシ樹脂がある。(式 5.6) この方法で得られるエポキシ樹脂は、不純物としての塩素含有量が低いことが大きな特徴である。

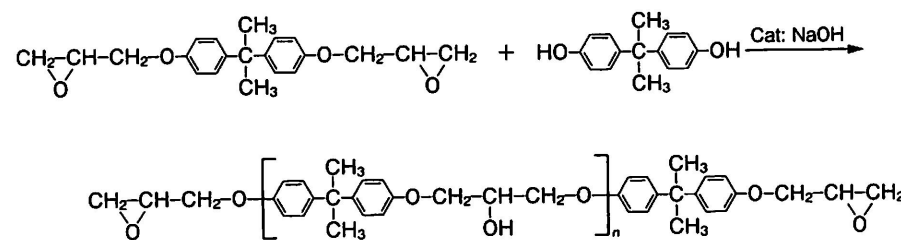


図 5.12 アドバンスド法による高分子量化

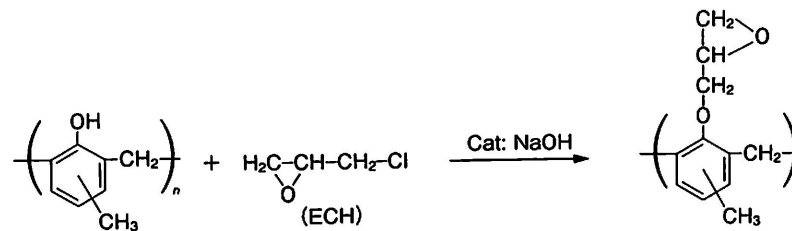




図 5.13 クレゾールノボラックのエポキシ化

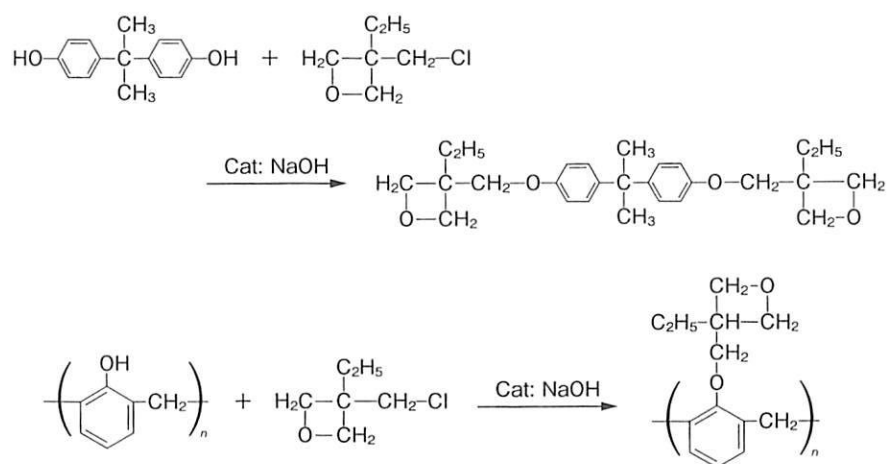


	環歪みエネルギー [kJ/mol]	pK <sub>a</sub>
	114	3.7
	107	2.0

● 図 5.16 オキシラン環とオキセタン環の環歪みエネルギーと塩基性 ●

### 5.6.1 オキセタン樹脂の合成

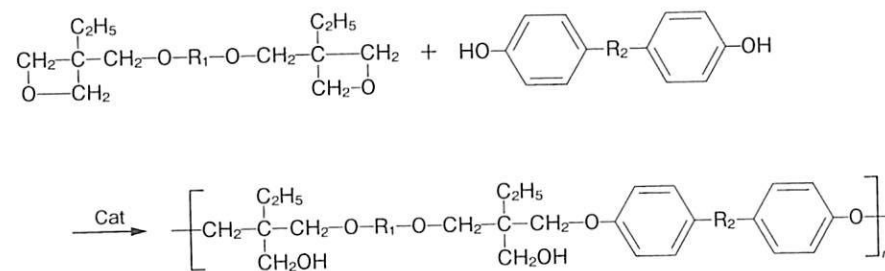
オキセタン樹脂は様々な方法により合成可能であるが、一般的によく知られている方法は、多官能性フェノール類（フェノール樹脂を含む）と3-エチル-3-クロロメチルオキセタンとの反応による合成である。ビスフェノール A やフェノールノボラックとの反応により得られるオキセタン樹脂の合成反応を図 5.17 に示す。



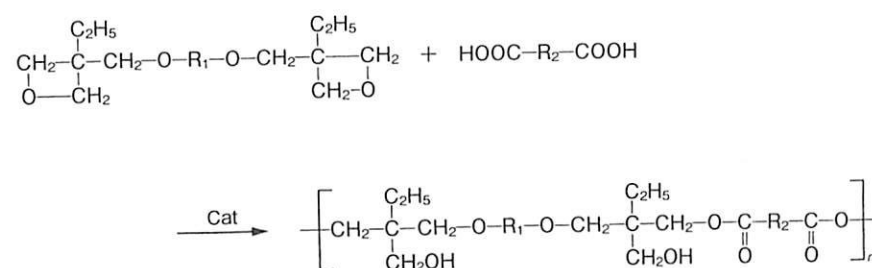
● 図 5.17 オキセタン樹脂の合成反応 ●

### 5.6.2 オキセタン樹脂の熱硬化反応

オキセタン樹脂は、四級オニウム塩などの適切な触媒を用いて、多官能性フェノール（フェノール樹脂を含む）、ジカルボン酸無水物、多官能性カルボン酸、および多官能性活性エステル、リン酸およびその誘導体等と反応させると、強靱な物性を有する硬化物が得られる。そのため、将来的にはエポキシ樹脂と同様に様々な分野での利用が期待されている。オキセタン樹脂の硬化反応では、二官能性オキセタン樹脂を用いた場合には、硬化剤として三官能性以上のフェノール樹脂等の使用が必要であり（図 5.18）、三官能以上のオキセタン樹脂を用いた場合には、ビスフェノール類やジカルボン酸類が硬化剤として使用される（図 5.19）。



● 図 5.18 オキセタン樹脂とジフェノールの反応 ●



● 図 5.19 オキセタン樹脂とジカルボン酸の反応 ●

付加縮合による高分子の合成

## 5.6.3 オキセタン樹脂の特徴

オキセタン樹脂はエポキシ樹脂と比較すると室温での安定性が高く、変異原性が認められていないため、安全性の面でも優れている。近年、その材料物性がエポキシ樹脂とは大きく異なっていることが明らかとなっており、光硬化性樹脂としての応用も期待されている。また、オキセタンの4員環構造のためにエポキシ樹脂と比較すると硬化時の体積収縮が少なく、強靱な硬化物が得られ、さらに接着性・密着性が優れている等の特徴を有している。そのため、耐摩耗性に優れたハードコート材などへの応用が検討されている。

一方、先にも述べたようにカチオン重合反応は速やかに進行するものの、開始反応が遅いという問題点があるため、エポキシ樹脂と混合することによってその欠点を補う取り組みなどもなされている。

## 演習問題

- Q.1 熱硬化性樹脂とはどのような構造を持つ樹脂の総称か答えよ。
- Q.2 熱硬化性樹脂は、一般的にいてその特性にどのような長所と欠点を持っているか答えよ。
- Q.3 フェノールを酸性あるいは塩基性条件下でアルデヒドと反応させた場合の生成物の構造の違いを示せ。
- Q.4 ノボラック樹脂を、ヘキサメチレンテトラミンを触媒として加熱硬化する場合の反応機構を示せ。
- Q.5 ポリベンゾオキサジン樹脂が、フェノール樹脂に比べてどのような特徴を持つか示せ。
- Q.6 尿素樹脂に塩化アンモニウムを加えると、pHが低下し、酸触媒として作用する。どのような反応によってpHが低下するかを示せ。
- Q.7 エポキシ樹脂とカルボン酸無水物の硬化反応機構を示せ。
- Q.8 エポキシ樹脂と多官能フェノール類との硬化反応に用いられる触媒にはどのようなものがあげられるか。
- Q.9 エポキシ樹脂が接着性に優れる理由について述べよ。



### 参考図書

1. 中條善樹, 中 建介: 化学マスター講座高分子化学 (合成編), 丸善
2. 遠藤 剛 (編著), 須藤 篤, 上田 充, 木村邦夫, 横澤 勉, 塩野 毅, 中山祐正, 祭 正国: 高分子の合成 (上), (下), 講談社
3. 日本接着学会 (編), 接着ハンドブック第4版, 日刊工業新聞社
4. モリソンボイド (著), 中西香爾, 黒野昌庸, 中平靖弘 (訳), 有機化学 (上), (中), (下), 東京化学同人
5. J.P.Pascault, R.J.J.Williams: Epoxy Polymers, Wiley-VCH