

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-6. 重付加・付加縮合
小項目	1-6-2. 付加縮合

概要（200字以内）	
<p>フェノールなどの芳香族化合物または尿素などのアミノ化合物と、アルデヒド類との樹脂形成反応は、アルデヒドの付加反応と続いて起こる縮合反応からなるため、付加縮合と呼ばれる。反応は酸および塩基触媒で起こるが、生成する樹脂の化学構造および性状はそれぞれ異なる。得られる樹脂は成形材料、電子材料、接着剤、レジスト用材料などとして広く使用されている。精密合成手法の確立や樹脂の高付加価値化などが求められている。</p>	<p>付加反応 $\text{Ring}-(\text{H})_n + \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \rightarrow \text{Ring}-(\text{H})_{n-1}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$</p> <p>縮合反応 $2 \text{Ring}-(\text{H})_{n-1}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R} \rightarrow \text{Ring}-(\text{H})_{n-1}-\text{CH}_2-\text{Ring}-(\text{H})_{n-1}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>反応速度 酸性：付加反応 < 縮合反応 アルカリ性：付加反応 > 縮合反応</p>
現状と最前線	
<p>ホルムアルデヒドをはじめとするアルデヒド類は、フェノールなどの芳香族化合物や尿素などのアミノ化合物と反応し、比較的分子量の活性な中間体を形成する。この樹脂形成反応は、アルデヒドの付加反応と続いて起こる縮合反応との組合せによるものであるため「付加縮合」と呼ばれる。反応は酸および塩基触媒で進行するが、塩基性条件下では付加反応が優先的に進行し、メチロール基（$-\text{CH}_2\text{OH}$）で置換されたポリメチロール化低分子化合物（レゾールなど）が生成する。一方、酸性条件下では縮合反応の速度が大きくなるため、付加反応によって生成するメチロール化物は、引き続き縮合反応（メチレン化反応）を起こし、メチロール基含量の少ない熱可塑性オリゴマー（ノボラックなど）となる。このようにして得られる樹脂の最大の用途は熱硬化性樹脂としての利用である。塩基触媒で得られるポリメチロール化物は多官能性であるため、加熱等により縮合反応を促進し三次元架橋が可能である。一方、酸触媒で得られるオリゴマーを利用する場合は、硬化剤を別途添加し、縮合・架橋を行う必要がある。</p> <p>付加縮合により得られる代表的な樹脂であるフェノール樹脂は、世界最初の人エプラスチックであり、現在に至るまで成形材料、電子材料、接着剤、レジスト用材料などとして広く使用されている。また尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂も接着剤や塗料などとして重要な材料である。一方で、樹脂合成反応としての付加縮合については確立されたプロセスとの印象も強かったが、近年では環境への対応、高付加価値化、精密分子設計手法の構築などの観点か</p>	

ら種々の検討が行われている。付加縮合型樹脂ではすでに述べたように縮合反応により硬化が行われるが、このとき低分子成分が揮発し環境に影響を及ぼすとともに、硬化樹脂の寸法安定性も低下するため、縮合以外の反応で硬化が進行する樹脂の研究が行われている¹⁾。代表的な化合物としては開環重合により形成されるポリベンゾオキサジンがあげられるが、その他種々の官能化ノボラックの合成も行われている。フェノール樹脂の環状オリ

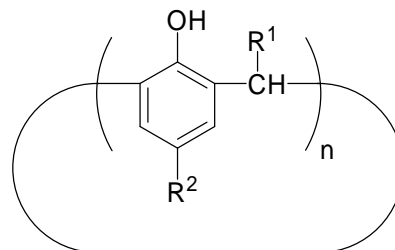


図1 カリックスアレーン

ゴマーは「カリックスアレーン」(図1)として知られており、分子認識ホストとして広く用いられている。また、最近では半導体超微細加工の高精細化に伴い、フォトレジストである高分子の大きさ自体がパターン形成に影響を及ぼすようになりつつあるため、カリックスアレーンなどの非晶性低分子(分子ガラス)がレジスト材料として用いられている。さらにフェノール樹脂の精密合成を目的とし、フェノールのヒドロキシル基を保護した「デザイン型フェノール」とアルデヒドとの付加縮合が検討されている(図2)²⁾。デザイン型フェノールによる付加縮合では、直線性の高い可溶の高分子量体が得られるなど興味深い挙動が見られる。また多官能性のデザイン型フェノールの付加縮合においては、使用する溶媒の種類によりフェノールの反応点の数が制御され、それぞれ異なる分子構造を有するポリマーが得られている。

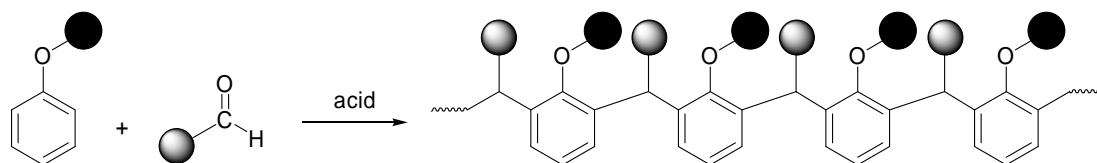


図2 デザイン型フェノールの付加縮合

(参考文献) 1) 松本明博, ネットワークポリマー, 25, 158 (2004). 2) 小西玄一, 高分子, 55, 262 (2006).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
モノマーの分子設計やポリマーブレンドを利用した強靱性付与
モノマーや重合法などの設計による高付加価値型樹脂の創製
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
精密重合法の確立による制御されたネットワーク構造の構築
分子設計によるケミカルリサイクル可能な付加縮合型架橋ポリマーの開発

キーワード

フェノール、ホルムアルデヒド、ノボラック、レゾール、尿素

(執筆者: 大山 俊幸)