

ベンゼンからのポリ(ヒドロキシアリーレン)の直接合成ならびにその構造に基づく用途展開

大阪大学工学研究科応用化学専攻

教授・伊東 忍、准教授・杉本秀樹

2023年2月2日

フェノール樹脂（熱硬化性樹脂）

プラスチック原材料国内生産実績（単位、トン）

	2019	2020	2021
フェノール樹脂	288,752	258,409	295,795
ウレタンフォーム	200,288	174,916	178,109
エポキシ樹脂	118,816	107,728	129,863
不飽和ポリエステル樹脂	115,682	107,734	112,818
その他の樹脂			
計	920,618	820,032	895,544

フェノール樹脂

高耐熱性、高成形性、機械的強度、低発煙性、ポリマーとのブレンド性など、多様な特性を持つため、多くの産業分野で使用されている。

- ・耐熱性 → 自動車部品や電気スイッチなど
- ・低い熱伝導率 → 断熱材
- ・耐水性 → ミネラルウール断熱材のバインダー
- ・ポリマーとのブレンド性 → 接着剤
- ・熱安定性や耐火性 → 自動車産業や建築産業において、ブレーキライニング、断熱フォーム、鋳物用バインダー、複合材など

株式会社グローバルインフォメーション

<https://prtmes.jp/main/html/rd/p/000002312.000071640.html>

フェノール樹脂

フェノール樹脂の市場規模は、2021年の117億米ドルから年平均成長率4.3%で成長し、**2026年には144億米ドル**に達すると予測されている。その成長は、自動車産業の成長に密接に関連している。特に、タイヤの需要の増加や、ナノテクノロジーの導入、低燃費で軽量な自動車へニーズがある。

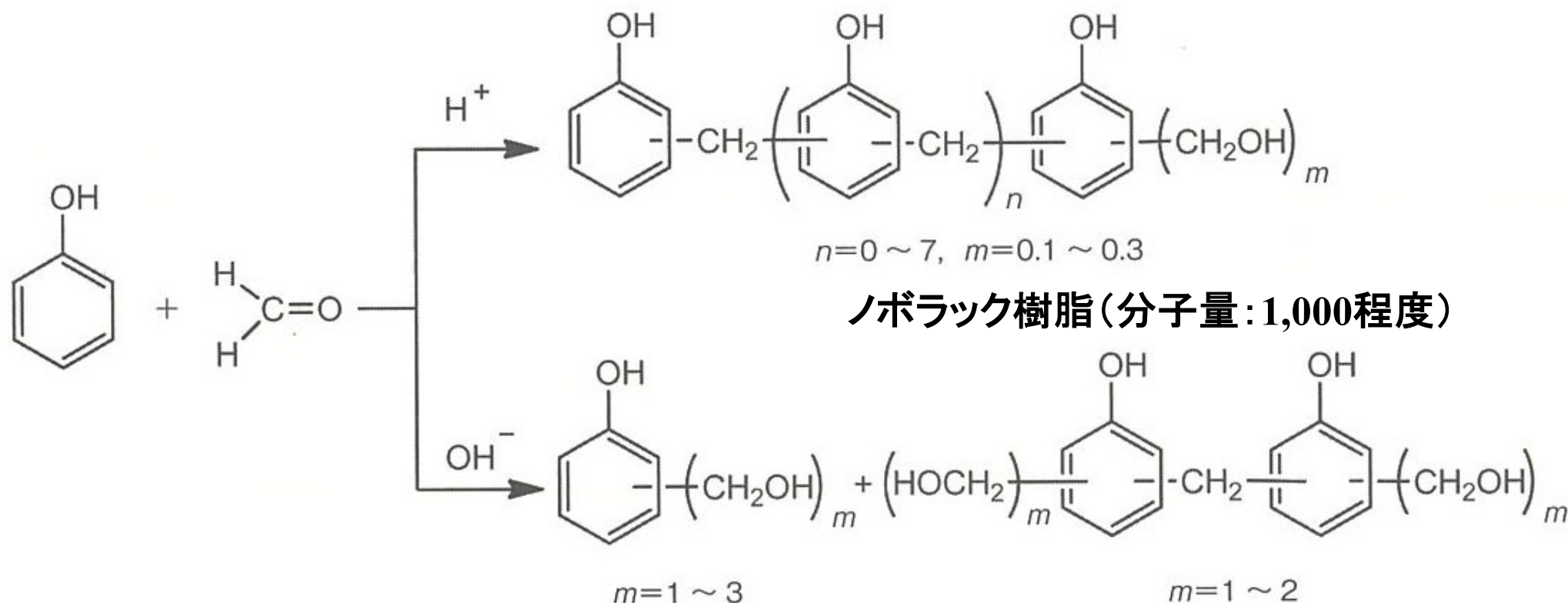
APAC（アジア太平洋）地域ではフェノール樹脂市場の急成長が予測されている。

フェノール樹脂

フェノール樹脂の合成法

1872年ドイツのバイエル：付加重合によって、共重合体として合成された。

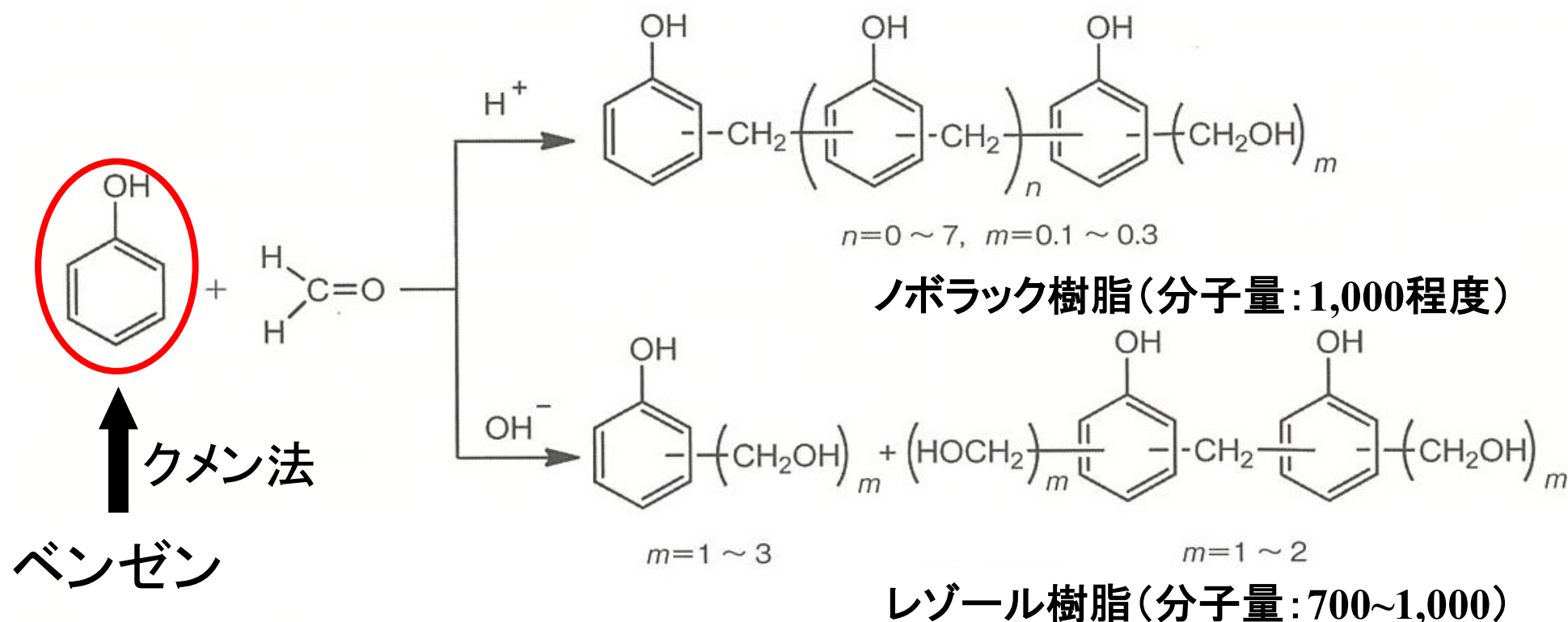
1907年アメリカのベークランド：工業化「ベークライト」



フェノール樹脂の問題点(1)

: ナフサ由来の原料を使用できない

- 原料となるフェノールを合成する必要がある (クメン法)
- 原料の適用範囲が狭い

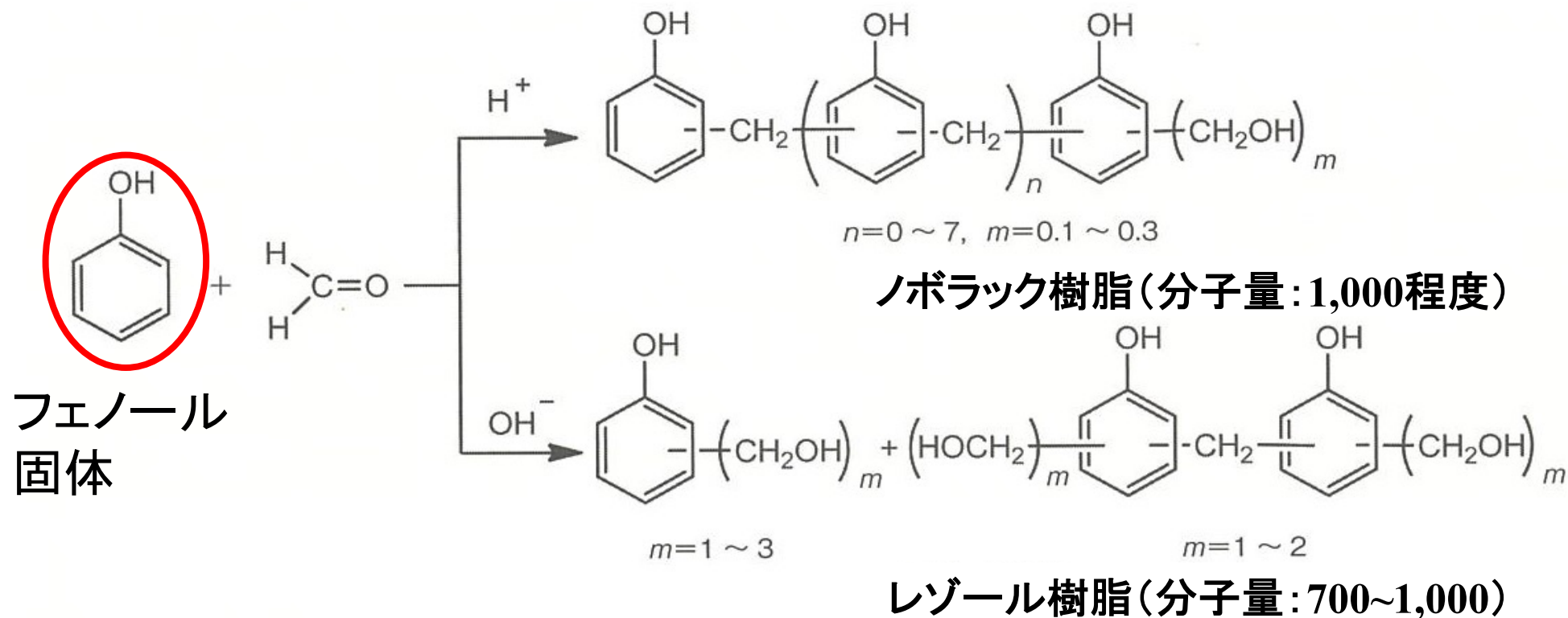


フェノール樹脂の問題点(3)

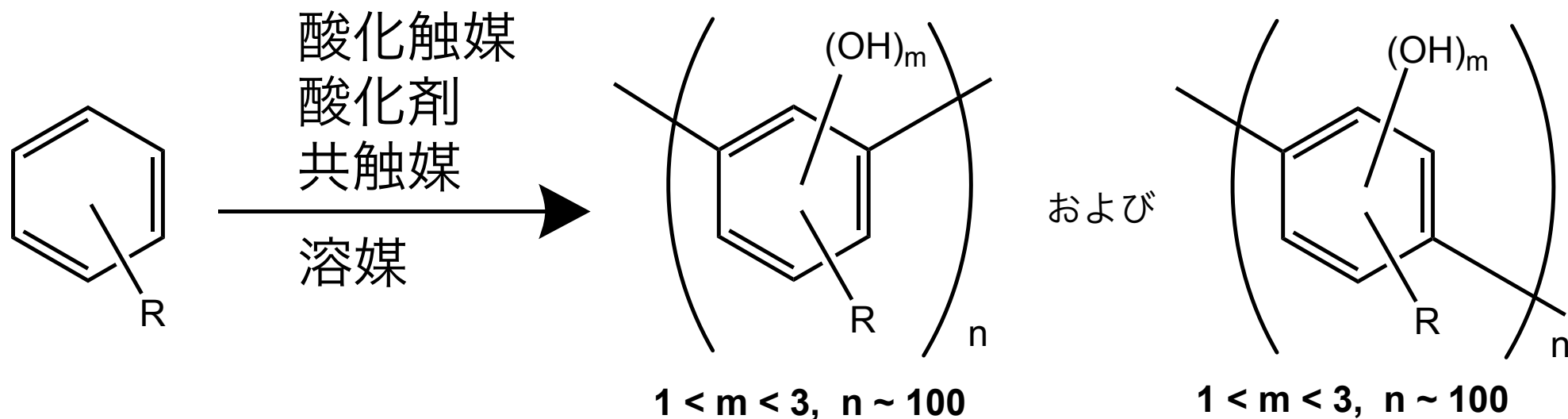
: 残存フェノールモノマー

ノボラック型フェノール樹脂はフェノールモノマーを含有する。

- ・ 臭気を伴うモノマーの揮散
- ・ 熱硬化時の臭気源
- ・ 成形時にモノマーが架橋末端に付加し、密度が低下。

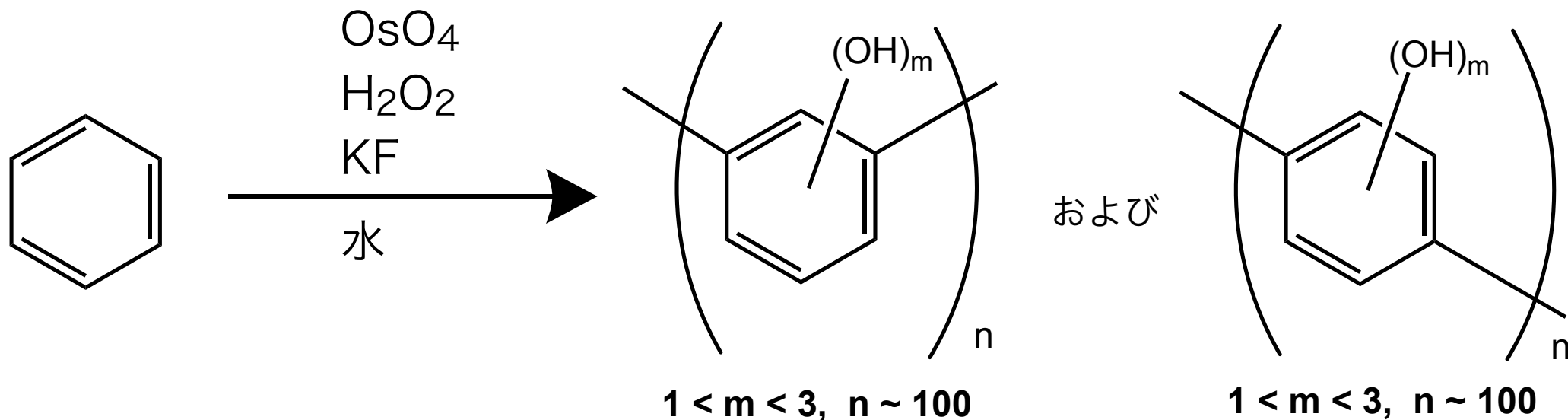


本新技術：ベンゼンからのポリ(ヒドロキシアリーレン)の直接合成



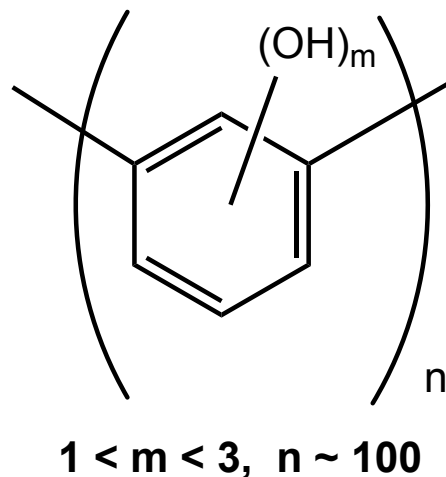
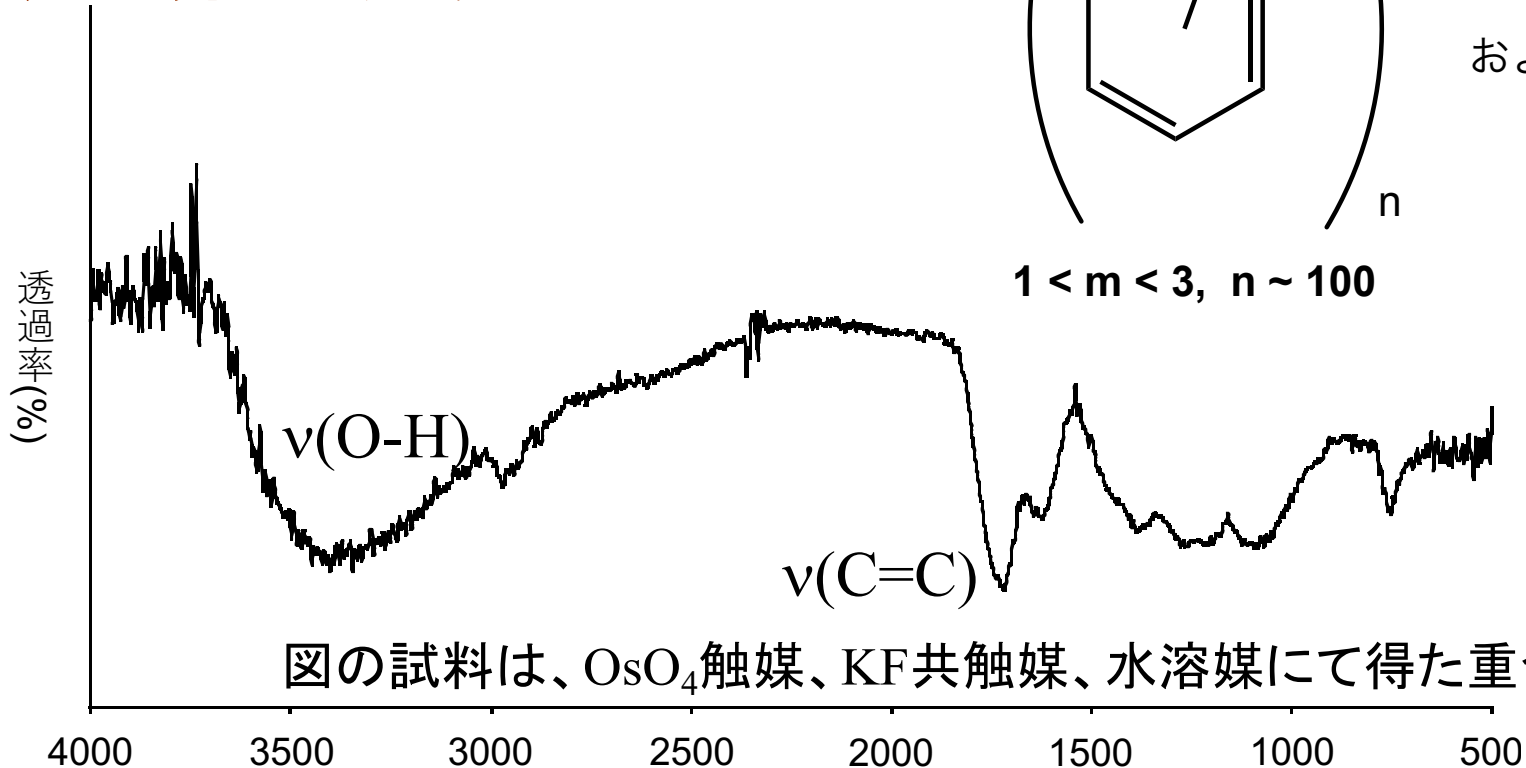
- ・ 安価なベンゼンから直接合成することができる
- ・ 多様なベンゼン誘導体を使用できる。
市販ベンゼン類の種類 >> 市販フェノール類の種類
- ・ ホルムアルデヒドを使用しない
- ・ 未反応のベンゼンを除去できる（沸点：80.1 度、フェノール181.7度）
- ・ 水のみを溶媒に用いることができる

合成例

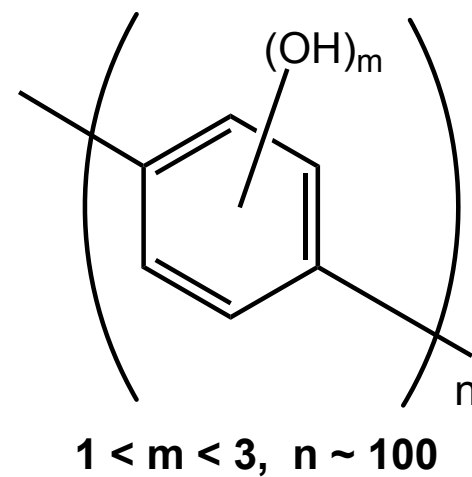


12.8 mLの水に55.8 mgのKFを溶解させ、その溶液に0.1 MのOsO₄ in CH₃CNを160 μLを加え、室温で3分間攪拌した。その後、4.9 mLの30 % H₂O₂ 水溶液及び 2.14 mLのベンゼンを加えた後、空气中、40℃で24時間攪拌した。続いて、反応後の黒色溶液から溶媒を除去し、10 mLのメタノールに溶解させた後、200 mLのクロロホルムで再沈殿させ、吸引ろ過、減圧乾燥を経て黒色の固体を得た。24%。上記の条件においてKFの代わりにTBAFを用いた際、最大37%という収率で重合体を得られた。

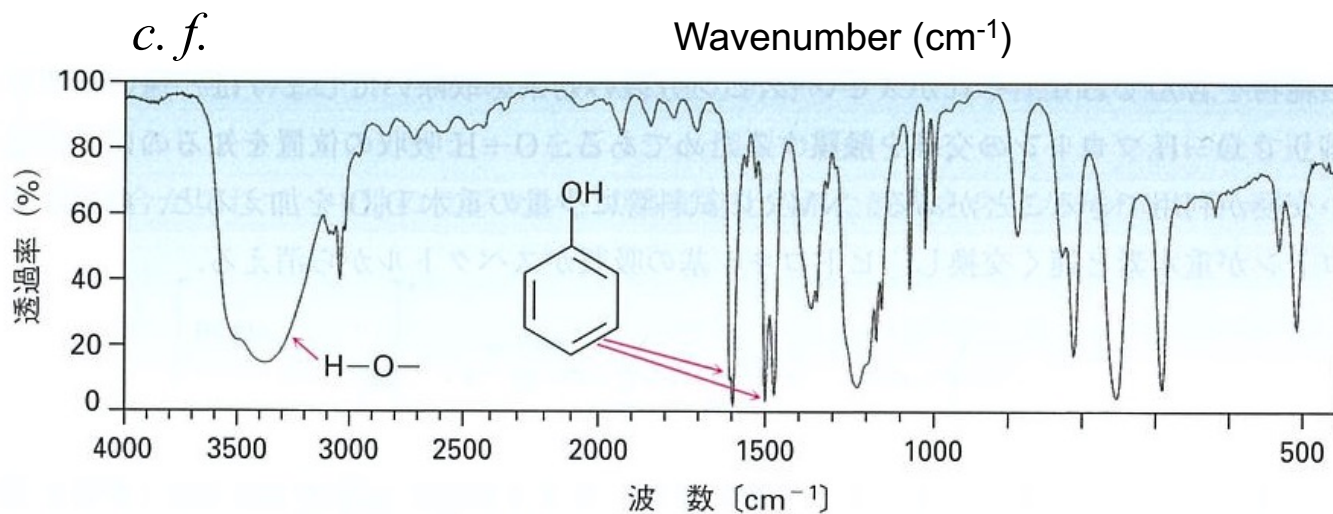
同定：赤外分光



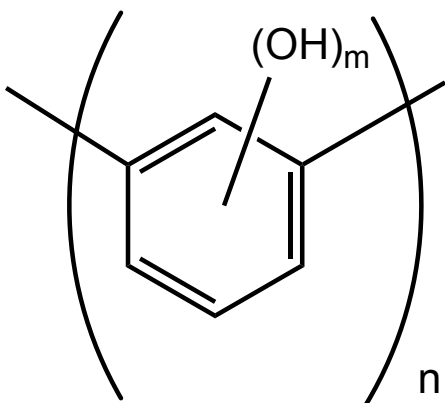
および



図の試料は、OsO₄触媒、KF共触媒、水溶媒にて得た重合体

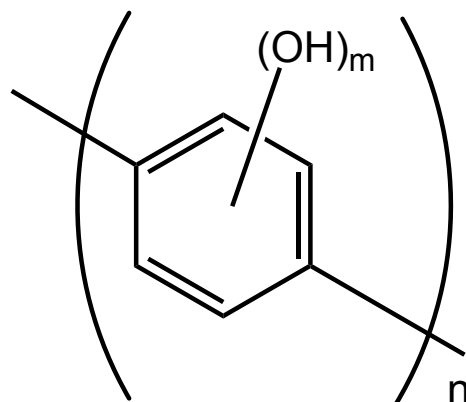


同定：ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析(1)



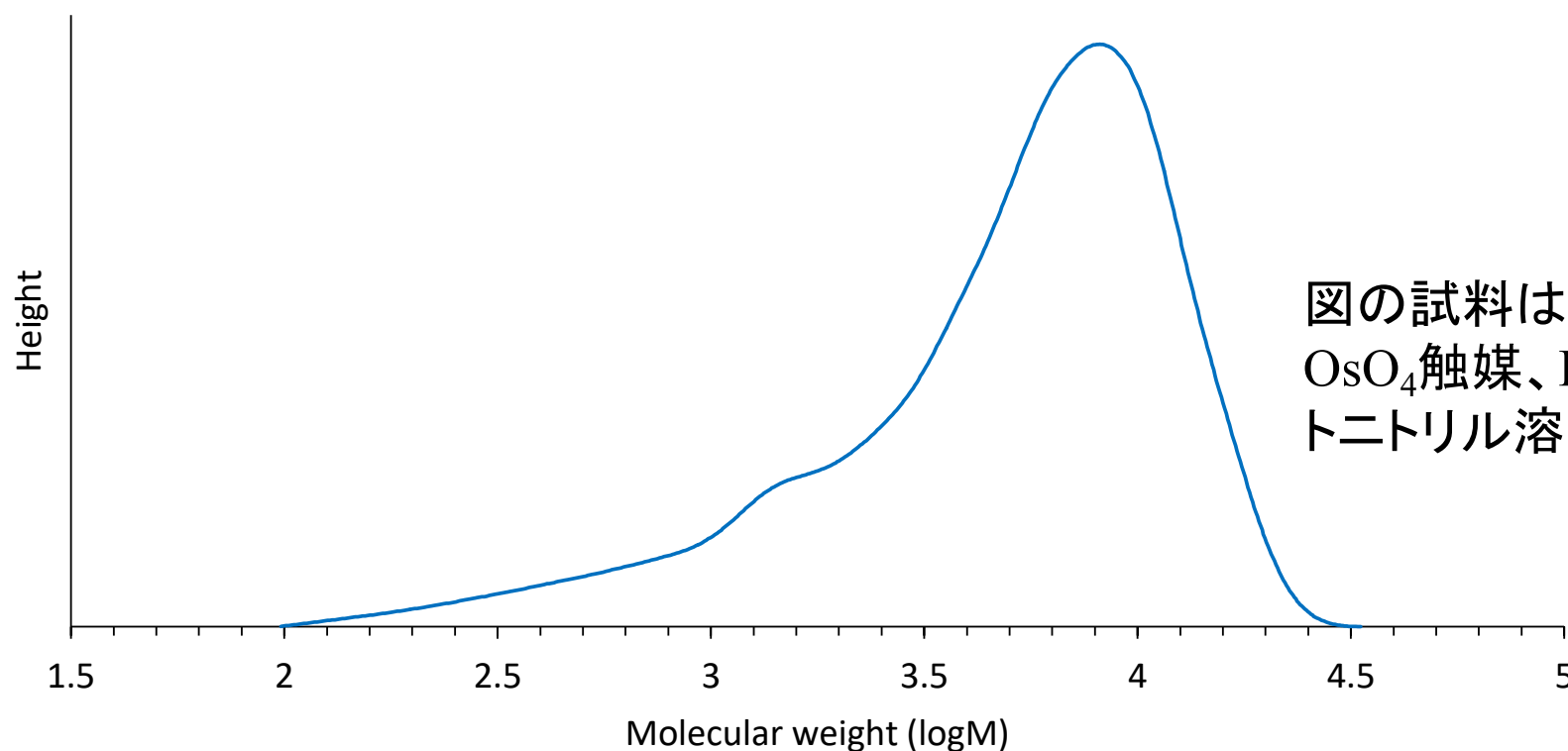
$1 < m < 3, n \sim 100$

および



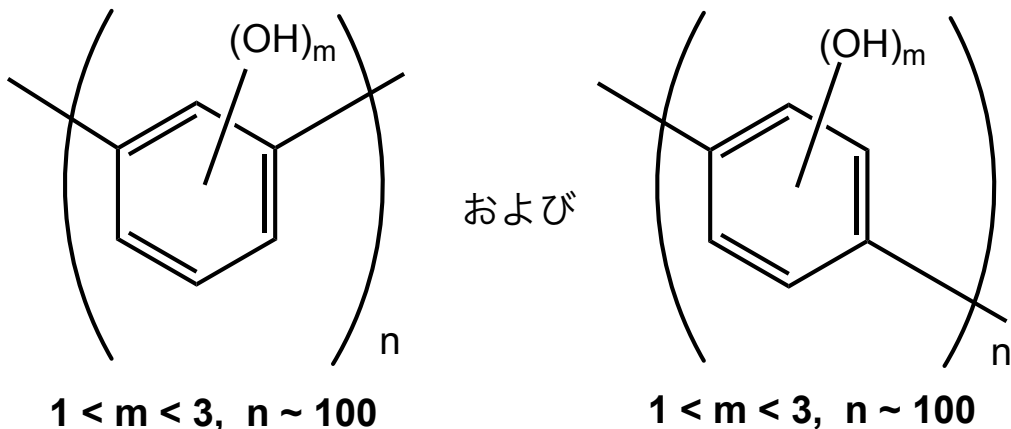
$1 < m < 3, n \sim 100$

M_n	M_w	M_w/M_n
2,900	7,100	2.4

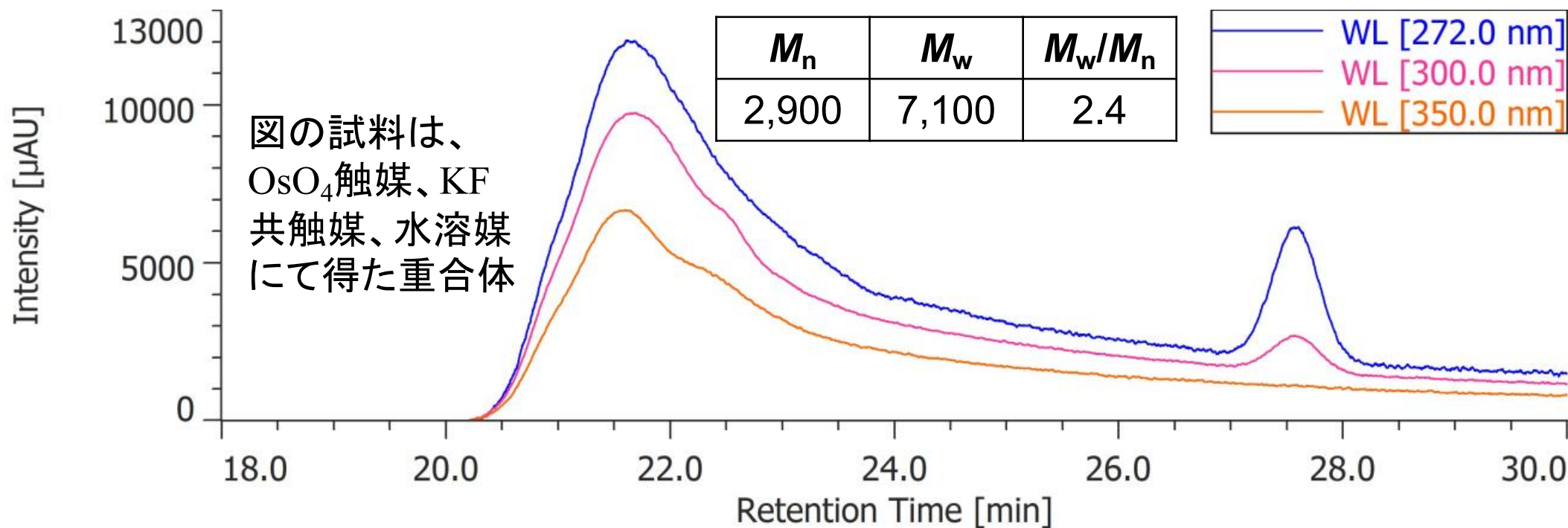


図の試料は、
OsO₄触媒、Bu₄NF共触媒、アセ
トニトリル溶媒にて得た重合体

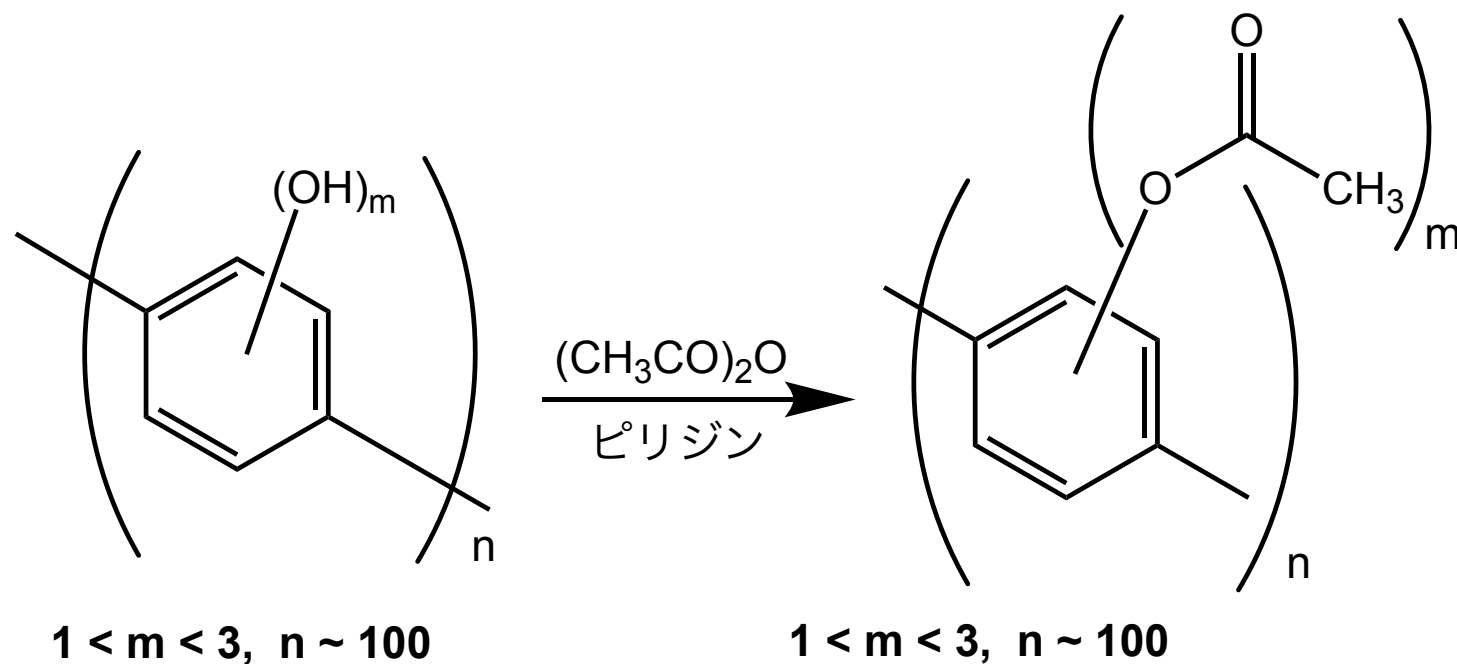
同定：ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析(2)



フェノール由来のピークがなく、フェノールフリーな重合体である。波長を変えても、形状に変化がほぼなく、均質なポリマーができている



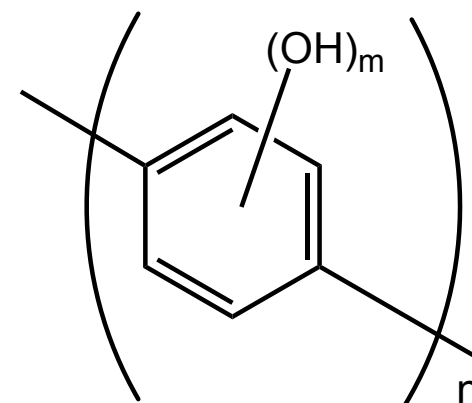
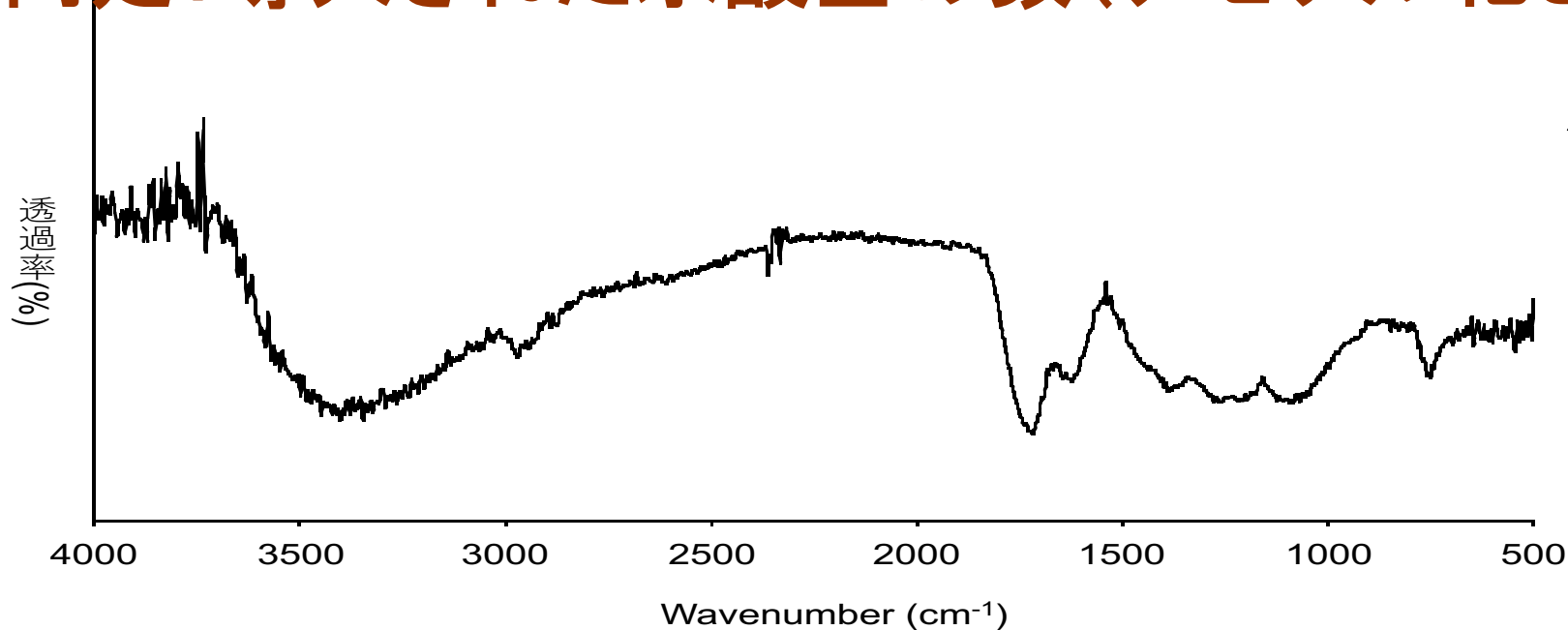
同定：導入された水酸基の数（アセチル化と ^1H NMR分光）



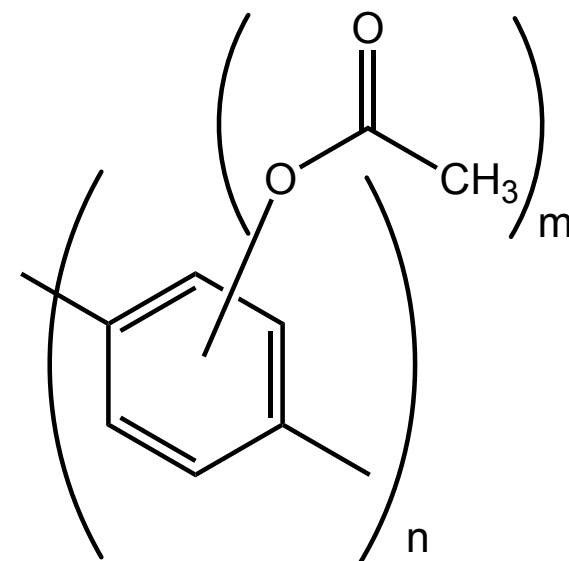
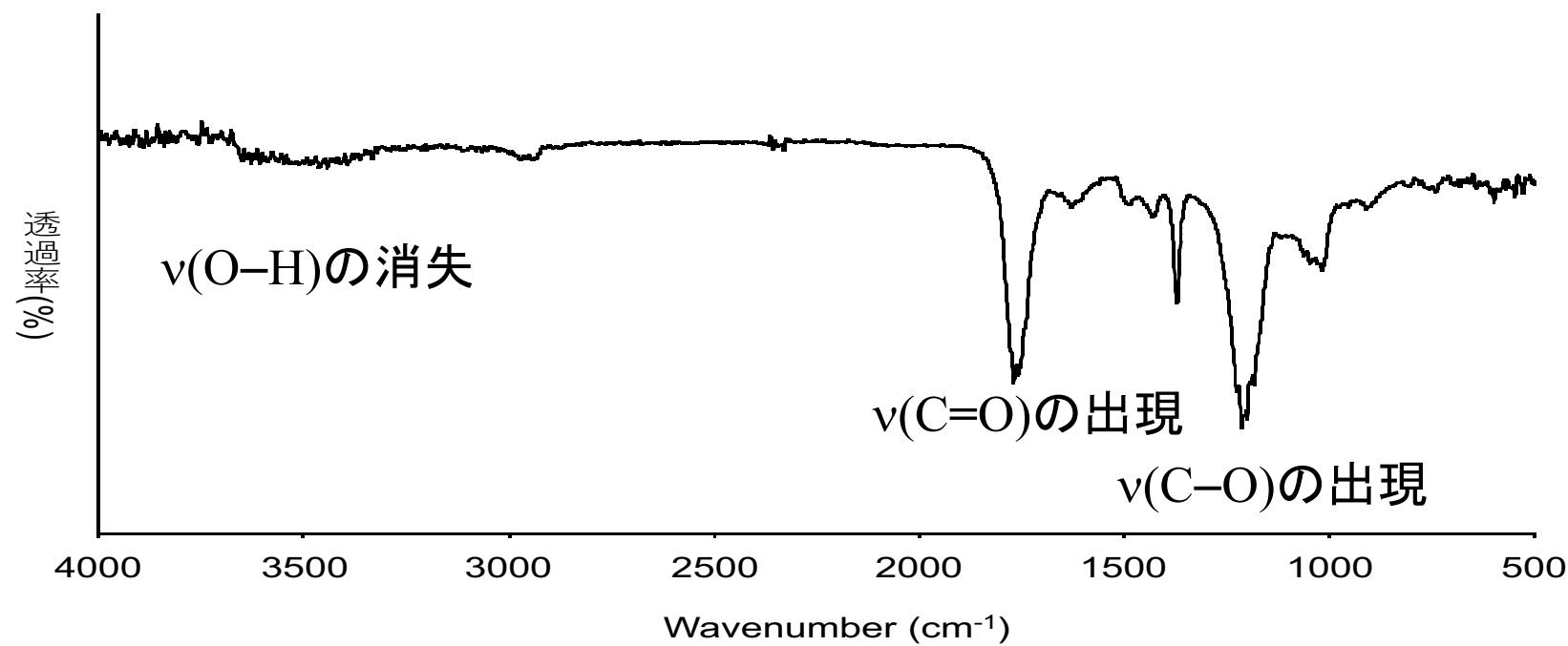
m の値は ^1H NMRにより決定

400 mgの重合体（ OsO_4 触媒、KF共触媒、水溶媒で得た試料）を10 mLのピリジンに溶解し、その溶液に7.0 mLの無水酢酸を加え、室温で12時間攪拌した。その後、1.5 Mの塩酸水溶液 100 mLを加えることで再沈殿させ、沈殿を吸引ろ過により集め、固体を減圧乾燥した。黒色固体。収率 79%。

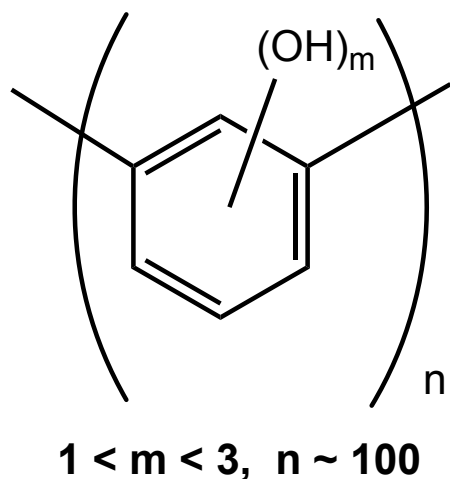
同定：導入された水酸基の数(アセチル化と ^1H NMR分光)



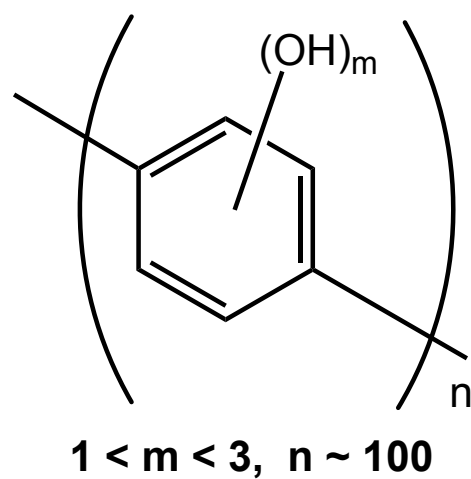
アセチル化



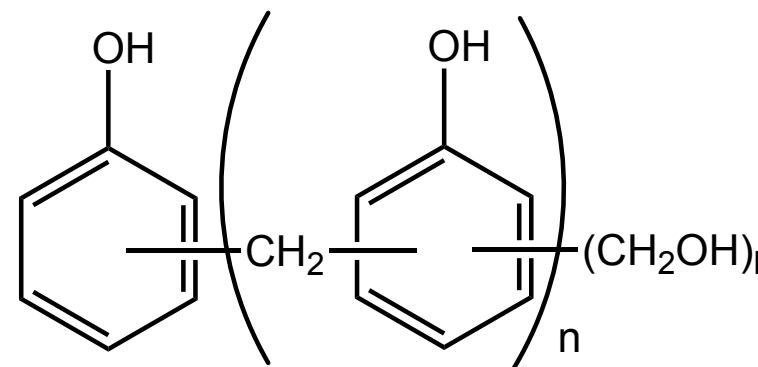
本ポリマーの構造上の特徴 従来のフェノールポリマーとの比較



および



VS.



ノボラック型

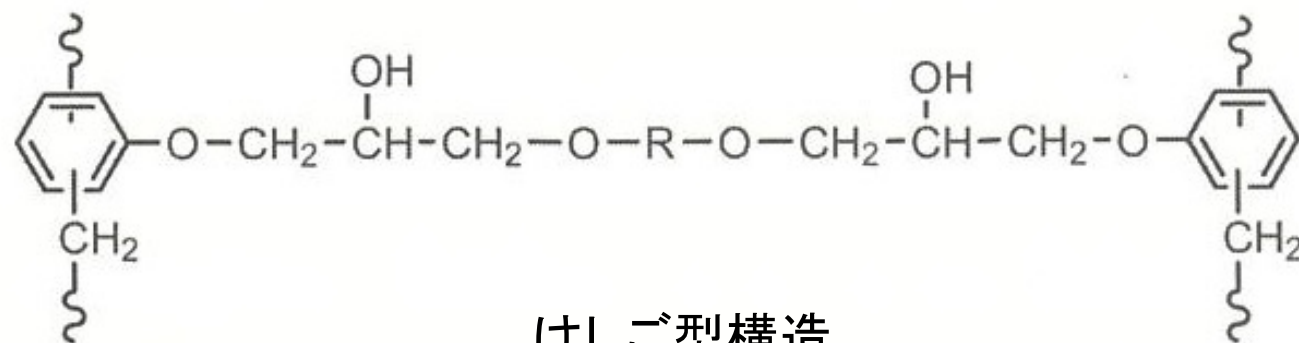
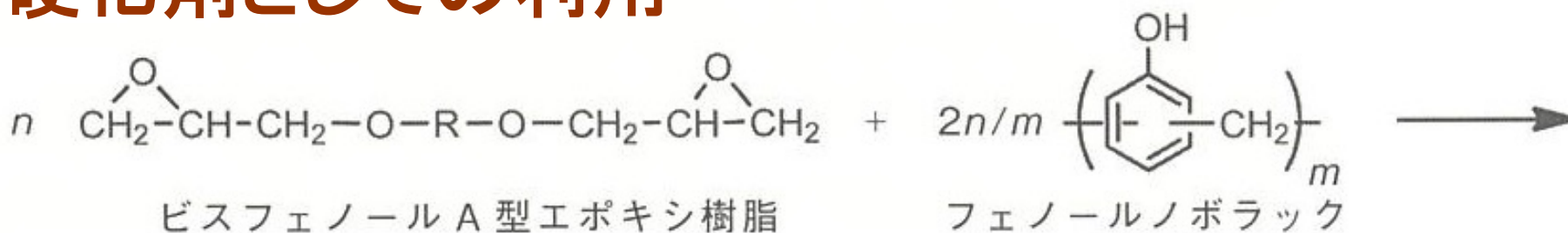
ベンゼン環同士が直接結合している。
→ 高い熱伝導性および電気伝導性が期待できる。電子部品用絶縁材料や帯電防止材料への用途

水酸基の数が多い
→ 様々な架橋剤と混ぜ、より複雑な網目状構造をとる樹脂の生成が期待できる。

従来のフェノール樹脂の性能に加えて、期待できる箇所



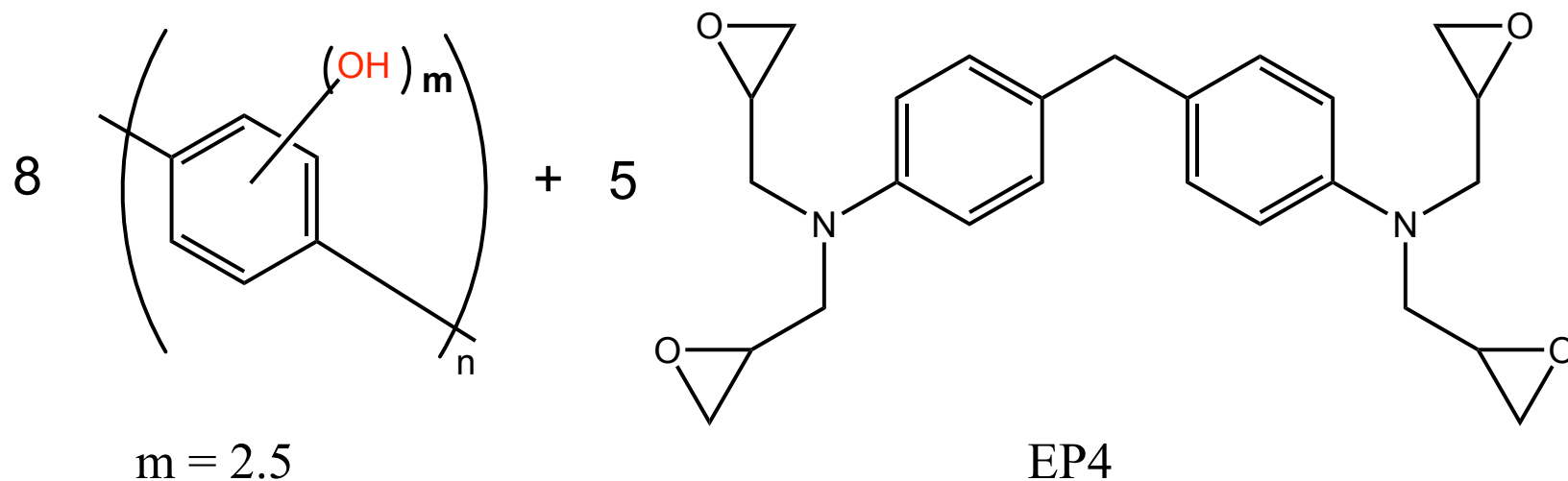
硬化剤としての利用



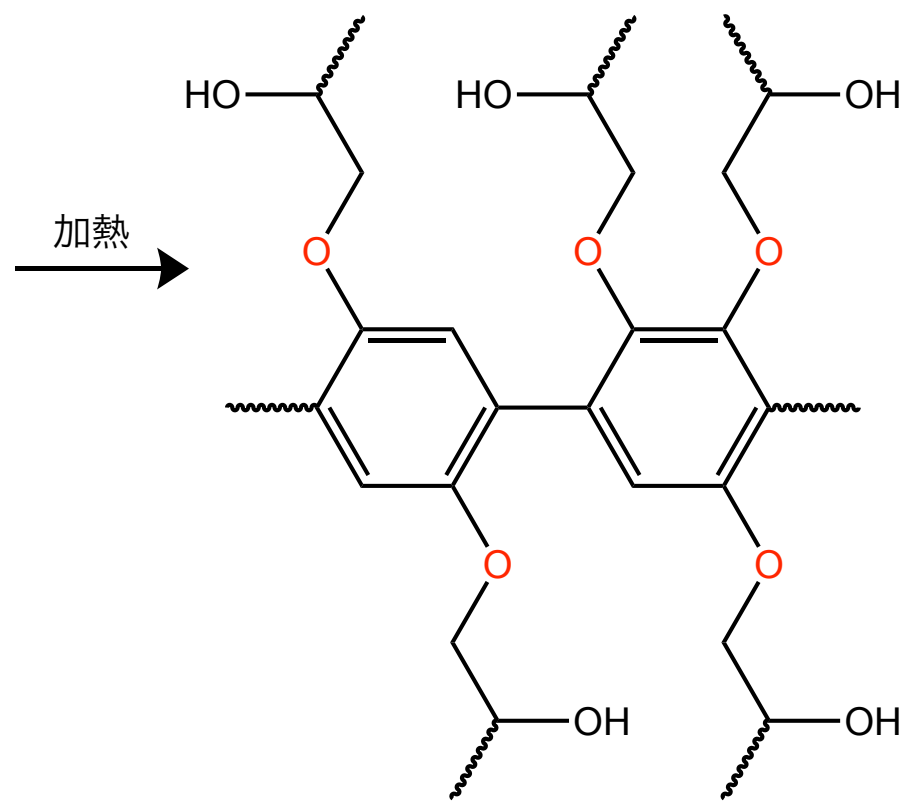
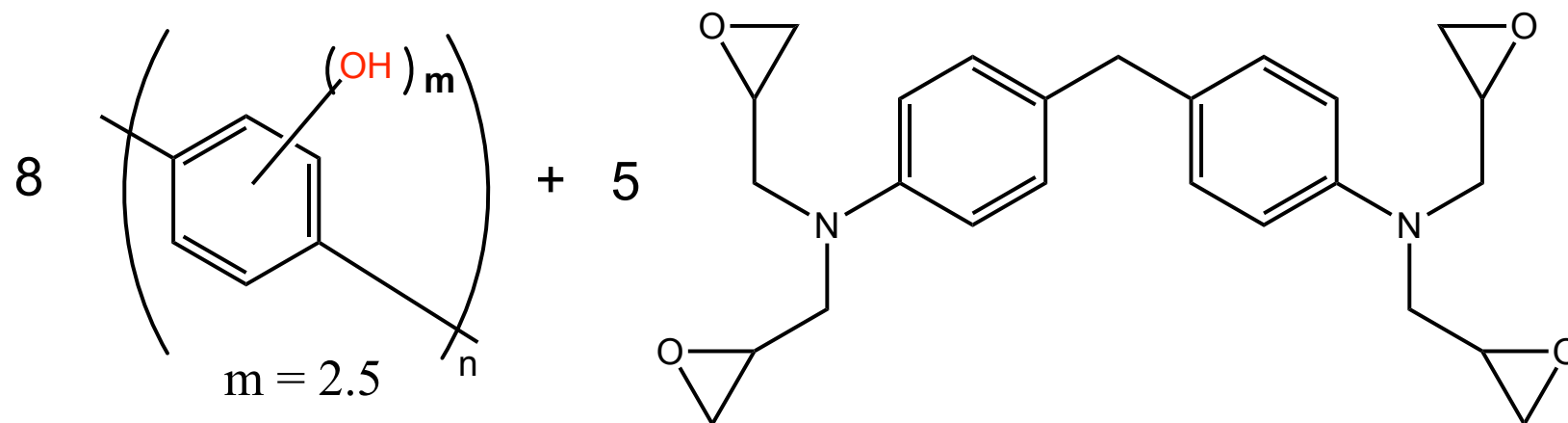
はしご型構造

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/フェノールノボラック硬化物

基本高分子化学
柴田充弘 著
三共出版



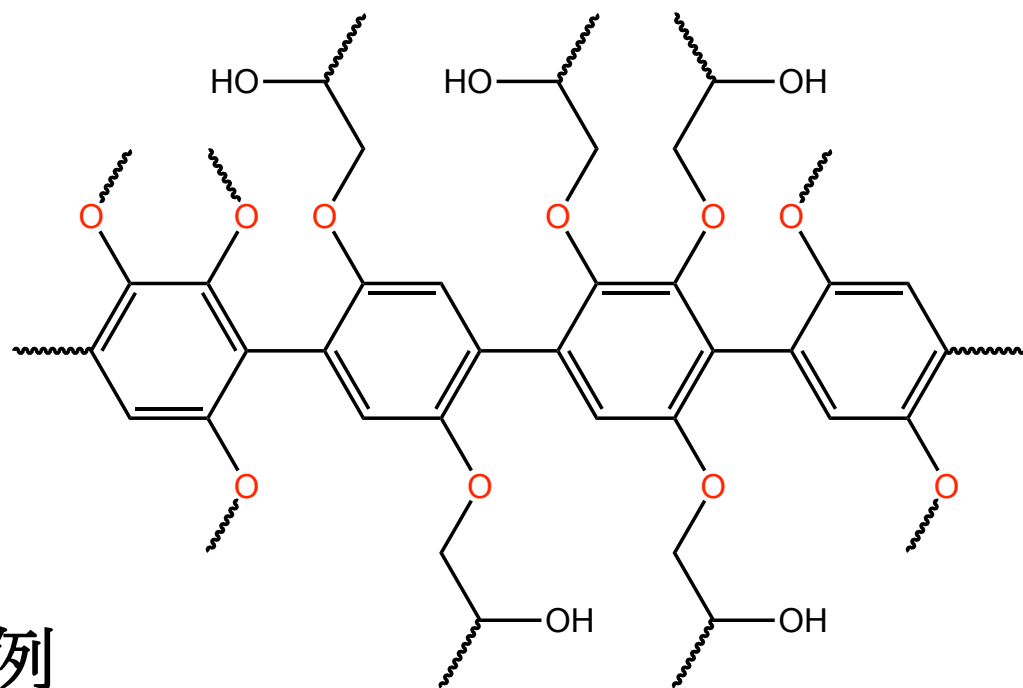
硬化剤としての利用



網目型構造

硬化剤としての利用：実施例

実施例：EP4 (52.8 mg) と 本重合体 23.2 mg を混合し、混合液5 mg を窒素雰囲気下において、10度/分の速度で250度まで昇温し、その温度で30分間保温した。その後、室温に冷却すると、黒色固体状の硬化物が得られた。



この構造単位が上下で繰り返され、
網目状構造を形成する

比較例

EP4のみを実施例と同じように処理した際は、液体のままで硬化物は得られなかった。

実用化に向けた課題

- ・ 現時点で、グラムスケールでの合成が可能である。しかし、重合体自身の熱的性質や弾性・粘性などの力学的性質に関する実験データが十分ではない。
- ・ 現在、架橋剤としてのエポキシ樹脂との混合により、硬化剤として働くことを確認済み。しかし、様々な架橋剤と混合実験を行い、応用範囲を広げる必要がある。
- ・ 得た硬化物の耐熱性や強靱性などの諸物性について実験データを取得し、各用途に適用していく場合の条件設定を行う必要がある。

企業への期待

- ・ 重合体や樹脂の諸物性評価の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- ・ 新規ポリマー樹脂を開発中の企業、樹脂産業への参入を考えている企業には、本技術の導入を検討いただきたい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリ(ヒドロキシアリレーン) 及び
その製造方法
- 出願番号 : 特願2022-75336
- 出願人 : 大阪大学
- 発明者 : 杉本秀樹、伊東忍、植田悠太、
東村秀之

お問い合わせ先

大阪大学

共創機構 イノベーション戦略部門 知的財産室

<TEL> 06-6879-4861

<e-mail> tenjikai@uic.osaka-u.ac.jp