

機関番号：12608  
研究種目：若手研究（B）  
研究期間：2009～2010  
課題番号：21750116  
研究課題名（和文）デザイン型フェノールの精密重合が拓くフェノール樹脂の  
新しい構造と機能  
研究課題名（英文）Precision Polymerization of Designed Phenol Toward New Material  
Chemistry of Phenolic Resin  
研究代表者  
小西 玄一（GEN-ICHI KONISHI）  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：20324246

研究成果の概要（和文）：フェノール樹脂の合成に新しい概念を導入することにより、その精密重合の道を開き、そして材料としての高いポテンシャルを見出してきた。新世代フェノール樹脂の研究をさらに深化させるには、基礎的な物性の研究と実用に耐えうる材料への展開が重要であり、本研究では、基礎物性の解明と材料科学（ポリマーアロイや光学材料）への展開を行った。

研究成果の概要（英文）：Functional poly(phenylenemethylene)s as a new class of phenolic resins prepared by the polycondensation of alkoxybenzene derivatives such as anisole and trimethoxybenzene with formaldehyde are described. The unique polymerization behaviors and properties of the obtained alkoxyated novolacs can be attributed to the protected phenolic hydroxyl group. In this study, we have conducted new material chemistry of phenolic resin.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：フェノール樹脂、精密重合、材料化学

### 1. 研究開始当初の背景

フェノール樹脂は100年の歴史を有する人類最初的人工プラスチックであり、現在も耐熱材料、建築資材から電子材料に至るまで幅広く利用されている。しかしながら原料のフェノール類とホルムアルデヒドの反応性が極めて高く、得られる高分子が複雑な三次元網目構造になるため、ポリマーの精密構造設計やナノマテリアルへの展開は困難であった。そこで本申請者は、フェノールを直接重

合するのではなく、水酸基に機能分子を導入し、その反応性を変化させた**デザイン型フェノール**から重合する方法を提唱し、ポリマーの構造（分岐度、結合位置）や分子量を制御する方法を確立した。また、立体規則性高分子の合成にも成功している。

得られた高分子の物性検討により、その高い耐久性と優れた加工性（フィルム形成やブレンド能）を明らかにした。また**デザイン型フェノール**を用いることにより、従来から知

られているフェノール樹脂の高い耐熱性や緻密で硬いという特性の起源が、水酸基とは直接関係なく、主鎖骨格である**フェニレンメチレン**そのものにあることを明らかにしつつある。そしてこれらの知見を基に、種々の高性能芳香族系高分子を設計・合成し、耐久性・耐熱性が高くかつホルムアルデヒドフリーの樹脂材料を開発した。さらに、ポリプロピレン (PP) とナノスケールで相溶するポリマーを発見し、そのナノコンポジットが PP の高強度化 (衝撃強度 2 倍, 降伏応力 1.5 倍) に寄与することを確認した。

以上のように、本研究によって開発された高分子は、従来のフェノール樹脂のイメージを一新する魅力的な材料としての可能性があり、**新世代フェノール樹脂**と名づけるにふさわしく、国際的にも高く評価されている。

## 2. 研究の目的

先に述べたように、フェノール樹脂の合成に新しい概念を導入することにより、その精密重合の道を開き、そして材料としての高いポテンシャルを見出してきた。**新世代フェノール樹脂**の研究をさらに深化させるには、基礎的な物性の研究と実用に耐えうる材料への展開が重要である。本研究では、フェノール樹脂の世界では想像だにされなかった世界を拓くべく、挑戦的なテーマを用意している。

その 1 例は、**立体規則性高分子・ラセン高分子**への展開である。先に述べた 1,3,5-トリメトキシベンゼン由来の直鎖状高分子の構造を詳細に解析したところ、メトキシ基とメチレン基が隣接基の効果により交互に上下を向く up-down 構造により、結合に異方性が生じ、欠陥のない一定のコンフォメーションを取ることがわかった。MD 法による計算ではラセン構造が示唆されている。この高分子の立体化学制御の戦略は、柔らかな  $sp^3$  結合の運動性を隣接基の効果によって制限し、その結果、形状が安定化するというものである。このような高分子は、有機溶媒への溶解性が高くフィルムも形成するやわらかさと 400°C 程度まで分解しない強さを併せ持つユニークな素材である。

また、世界で初めてフェノール樹脂 (図 4 に示したもの) のみから無色透明なフィルムの作製に成功し、アモルファスで高耐熱性 (分解温度 380°C 以上)、高屈折率 (1.58)、低複屈折 (0.00007)、高アッペ数 (50) と、ポリカーボネート (PC) を凌駕する高屈折率材料を開発した。硫黄やハロゲンのようなヘテロ元素を含有しない系としては、非常に優れた物性である。特にアッペ数の高さが特徴的である。PC とは異なり他成分とのブレンド

により光学特性を調整する必要がなく、優れたガラスの代替材料として光学部品 (レンズ) から自動車の窓などの部材や透明接着剤としての応用が期待できる。

本研究におけるフェノール樹脂の大きな革新の方向性は、**立体規則性高分子**、**ラセン高分子**、**光学材料**といったキーワードに集約することができる。

## 3. 研究の方法および 4. 研究成果

### ①立体規則性高分子の合成と詳細な構造解析

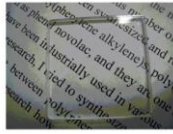
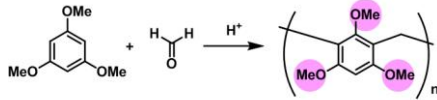
研究目的で述べたように、隣接基の効果により一種の立体規則性高分子を合成することがわかった。1,3,5-トリメトキシベンゼンや 3,4,5-トリメトキシトルエン由来の高分子は、メチレン基を挟む隣り合うベンゼン環が直交した構造であることがわかっていいる。このような構造は、屈折率や高いアッペ数が発現する理由の 1 つであると考えられる。物性や機能からのフィードバックも含めて、さらなる立体規則性高分子の設計・合成を行った。

### ②反応場の効果を利用した新しいナノマテリアルの合成

研究目的で紹介した反応場による高分子構造の作りわけを利用して 1 段階目に反応点を残した直鎖状高分子を合成し、2 回目に架橋反応を行えば、ナノロッドを構築できると考えられる (マイクロリアクターの利用やせん断をかける等の工夫が必要である)。このように stepwise に反応場を変化させることにより、高次に構造が制御されたナノ組織体の合成を行った。数十 nm からサブミクロンスケールの素材は、有機コンポジットのフィラーとしても興味深い。

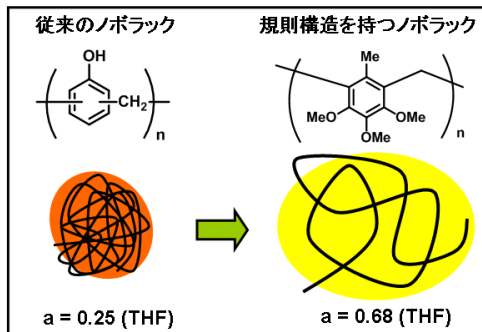
### ③透明光学樹脂としての特性評価

研究目的で述べたように、新しいフェノール樹脂は高屈折率材料として高いポテンシャルを有していることがわかった。本研究では、その基礎物性についてさらに追究するとともに、構造と屈折率の相関のシミュレーションからより適切な構造を設計・合成した。光学的性質の測定は、同じ学科の安藤慎治教授の研究室の機器を利用して行った。



#### ④フェノール樹脂はなぜコンパクトに折りたたまれるのか？溶液物性の謎に迫る

1978年に上出らはフェノール樹脂の詳細な希薄溶液物性の検討から、分岐状の高分子はもちろん、直鎖状の *o*-クレゾール樹脂でもその粘度が非常に低い、すなわち溶液中で球状に近い形態を示すことを報告している。Mark-Houwink-Sakurada (MHS) 式 ( $[\eta] = KM^a$ ) の  $a$  値は、おおよそ 0.2–0.3 程度である。また申請者は、アニソールから得られる直鎖状の高分子も、水酸基を保護したにも関わらず同様の傾向 ( $a = 0.4$ ) を示すことを報告している。このことは、主鎖（フェニレンメチレン骨格）が折り畳まれてコンパクトな形態になりやすいと解釈できる。この特異な性質は、フェノール樹脂固有の特性に大きく関係しており、なぜコンパクトな形態を好むのかを明らかにすることは重要である。そこで NMR を用いた詳細なポリマーのコンフォメーション解析とシミュレーションによりこの問題を解決した。



Mark-Houwink-Sakurada 式  $[\eta] = KM_w^a$

$a$ : 分子の溶液中での形態を示す値

#### ⑤ポリフェニレンメチレンを主鎖に有するラセン高分子の創製

モノマーをデザインすることにより、フェノール樹脂では例のないラセン構造の構築が可能であると考えられる。モノマーにキラリティを導入する、またはポリマーと相互作用可能なキラル化合物またはキラルポリマー（糖を含む）との錯体を合成することにより、ラセン高分子の構築とその証明を行いた

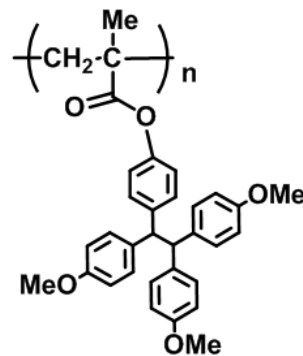
い。予測される形状は、Moore らが展開しているポリ (*m*-フェニレンエチン) に近く、さらに  $sp^3$  結合を有しているため、柔軟性や加工性を付与でき、これまでになく機能の発現が期待される。

#### ⑥ポリマーアロイへの応用

1,3,5-トリメトキシベンゼンや3,4,5-トリメトキシトルエンを出発原料とするポリマーは、ポリカーボネート (PC) と分子レベルで高い相溶性を示すことを見出した。その他、インタクチックポリプロピレン (PP) とブレンドすると結晶ドメインが 100 nm 以下となり、透明性の極めて高いコンポジットを作製できることがわかった。現在のところ多くのポリマーに対して高い相溶性を示す原因は定かではないが、本研究では、様々なアロイの作製とこのような機能が発現する理由を解明したい。

#### ⑦フェノール樹脂を基盤とする高屈折率 (> 1.6) 材料の設計

メトキシ基を有する構造制御されたフェノール樹脂が優れた光学的性質を示すことを明らかにしている。そこで、立体構造の明らかなフェノールオリゴマー（カリックスアレーンやテトラアリアルエタン誘導体など）を鍵化合物として用いた高屈折率ポリマーの創製を行う。縮合系高分子だけでなく、たとえば下に示すようなアクリル樹脂が考えられる。光学的性質はある程度、理論的に設計でき、アクリル樹脂は、屈折率 1.61 であった。このように汎用性が高い材料の一部分としてマスクされたフェノールを応用することができた。



#### ⑧ポリ (フェニレンアルキレン) の化学

本研究はフェノール樹脂の主鎖骨格であるポリフェニレンメチレンの本質的理解と材料を指向した新たな性質の探求が予備的検討で、有機溶媒に可溶性ポリフェニレンエチレンを合成しその溶液物性を測定したところ、MHS 式の  $a$  値は 0.7–0.8 であり、ランダムコイルから棒状に近い形態を示すこと

がわかった。メチレン基1つの違いであるが、コンパクトな形態を好むポリフェニレンメチレンとの違いは歴然としている。主題である。この主鎖構造に着目した発想のスコープを拡大し、メチレン基の数の異なるポリフェニレンアルキレンの物性はそれぞれどのような特徴があるのかについて探求したい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

1. A. Kobayashi, K. Sumi, G. Konishi,\* "Synthesis of a Branched Poly(phenylene ethylene) with Bromomethyl Groups as a Processable and Functional Poly(phenylene)" *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
2. T. Nemoto, G. Konishi,\* Y. Tojo, Y. C. An, M. Funaoka, "Preparation of Lignophenol-graft-poly(2-ethyl-oxazoline) and its Application for Polymer Blends with Commodity Polymers" *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
3. T. Nemoto, G. Konishi,\* "New Class of Reactive Novolac: Synthesis of Bisphenol A-based Novolac with Methylol Groups" *Polym. J.*, **42**, 185-189 (2010).
4. K. Asai, G. Konishi,\* K. Sumi, S. Kawauchi, "Synthesis of Optically Active Green Fluorescent  $\pi$ -Conjugated Fluorene Polymer Having Chiral Sciff Base Moiety in the Side Chain" *Polym. Chem.*, **1**, 321-325 (2010).
5. M. Uchimura, S. Kang, R. Ishige, J. Watanabe, G. Konishi,\* "Synthesis of Liquid Crystal Molecules Based on Bisbiphenyl-Diacetylene and Their Liquid Crystallinity" *Chem. Lett.*, **39**, 513-515 (2010).
6. G. Konishi,\* T. Tajima, T. Kimura, Y. Tojo, K. Mizuno, Y. Nakamoto, "Direct Synthesis of Functional Novolacs and Their Polymer Reactions" *Polym. J.*, **42**, 443-449 (2010).
7. G. Konishi,\* Y. Nojiri, T. Matsuo, T. Nemoto, K. Asai, K. Sumi, Y. Nakamoto, "Synthesis and Evaluation of Well-Defined High Molecular Weight Diphenyl Oxide and Diphenyl Sulfide Novolacs" *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1651-1657 (2010).
8. T. Nemoto, G. Konishi,\* Y. Tojo, M. Funaoka, "Development of lignin as a transparent resin: Evaluation of thermal and optical properties of alkoxyated lignophenols" *Polym. J.*, **42**, 896-900 (2010).
9. S. Tomita, L. Ito, H. Yamaguchi, G. Konishi, Y. Nagasaki, K. Shiraki, "Enzyme switch by complementary polymer pair system (CPPS)" *Soft Matter*, **9**, 5320-5326 (2010).
10. K. Sumi, G. Konishi,\* "Synthesis of Highly Luminescent Three Dimensional Pyrene Dye Based on Spirobifluorene Skeleton" *Molecules*, **15**, 7582-7592 (2010).
11. A. Kobayashi, G. Konishi,\* "Synthesis and Analysis of Resorcinol-Acetone Copolymer" *Molecules*, **14**, 364-377 (2009).
12. T. Nemoto, I. Amir, G. Konishi,\* "Synthesis of a High Molecular Weight Bisphenol A Novolac" *Polym. J.*, **41**, 338-342 (2009).
13. T. Nemoto, G. Konishi\* "Synthesis and Properties of New Novolac Based on Heteroatom-Bridged Phenols" *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2719-2726 (2009).
14. T. Nemoto, I. Amir, G. Konishi,\* "Synthesis of a Formyl Group-Containing Reactive Novolac" *Polym. J.*, **41**, 389-394 (2009).
15. T. Nemoto, I. Amir, G. Konishi,\* "Novel Reactive Novolac: Synthesis of Alkoxyated Phenolic Resins Containing an Acetyl Group and Their Functionalization by Grignard Reaction" *Polym. J.*, **41**, 395-401 (2009).
16. A. Kobayashi, G. Konishi,\* K. Shiraki, "Synthesis of Optically Active Polyamines Based on Chiral 1-Cyclohexylethylamine Derivatives" *Polym. J.* **41**, 503-507 (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/konishi/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 玄一 (GEN-ICHI KONISHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20324246