

平成21年 3月31日現在

研究種目：若手研究（B）  
研究期間：2007～2008  
課題番号：19750089  
研究課題名（和文）デザイン型フェノールの特性を生かした高次制御付加縮合の開拓と  
その応用  
研究課題名（英文）Precision Polymerization of Designed Phenol and Its Application for  
Material Science  
研究代表者  
小西 玄一（KONISHI GEN-ICHI）  
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：本研究者は、近年、フェノール類の水酸基に機能分子を導入したデザイン型フェノールを用いてノボラックの合成を行うと、従来困難であったポリマーの主鎖構造、結合様式、分子量や高次構造の制御が可能であることを提唱している。中でも、デザイン型フェノールは、反応場の効果によりユニークな重合挙動を示す。たとえば高い対称性を持つ3官能性の1,3,5-トリメトキシベンゼンとホルムアルデヒドとを塩酸触媒により重合すると、溶媒を変化させるだけで直鎖状立体規則性高分子、多分岐高分子、内部環状構造を持つハニカム型ナノ微粒子をそれぞれ選択的に合成できることを発見した。このほか、マイクロ波を利用したフェノール樹脂の高速合成やナノロッドの合成にも成功している。

## 交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,200,000 | 0       | 2,200,000 |
| 2008年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 330,000 | 3,630,000 |

研究分野：高分子科学

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、デザイン型フェノール、付加縮合

## 1. 研究開始当初の背景

**フェノール樹脂**はフェノールとホルムアルデヒドを酸または塩基触媒を用いて付加縮合することによって得られる熱硬化性樹脂であり、100年の歴史を有する人類最初的人工プラスチックである。安価で耐薬品性・耐熱性に優れているため、現在でも耐熱材料、建築資材、コンクリート、塗料などに用いられ莫大な量が生産されている。また液晶パネルや半導体基盤に用いられるレジスト材料としてその重要性は増す一方である。しかしフェノールとホルムアルデヒドは反応性が高く、反応を制御することが困難であり、ポリマーの**精密分子設計**に関する研究はほとんど行われてこなかった。

最近、本申請者はフェノール類の水酸基に機能分子を導入した**デザイン型フェノール**を用いてノボラックの合成を行うと、従来困難であったポリマーの主鎖構造、結合様式、分子量や高次構造の制御が可能であることを提唱している。この新しい概念の重合法により、直鎖状、熱可塑性、超高分子量ノボラックの合成が可能となっただけでなく、10ナノ程度の芳香族系微粒子や立体規則性高分子の構築にも成功した。現在、これらのポリマーの性質を明らかにするとともにブレンド、有機/無機複合化、光機能化などの手法を用いて、フェノール樹脂の優れた耐熱性や機械的特性が生かされたナノマテリアルの開発を行っている。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまでの**デザイン型フェノール**の重合研究で得られた知見をもとに、①**反応メカニズムを明らかにすること**（非等モル下の重縮合や反応活性種の確定など）、②**ユニークな反応場を用いてフラスコの中での溶液反応では得られない形状の高分子またはその高次構造を得ること**（マイクロ波、マイクロリアクター、固相反応など）、③**高次ナノ組織体の構造特性を生かした応用**（有機フィラー、汎用樹脂との有機ナノコンポジット、ポリ乳酸の核化剤、光機能性微粒子など）を行う。

「**デザイン型フェノール**」の概念を提唱したのは本申請者であり、国際的に見てもその独創性は揺ぎ無い。反応場の効果によるユニークな高分子構造の作りわけの発見や、得られたポリマーの応用研究など大きな展開をみせている。また近年、重縮合ルネッサンスといえる革新が続いており、連鎖重縮合（横澤ら・神奈川大）、シーケンス制御（上田ら・東工大）、非等モル下の反応（木村ら・岡山大）、環状型

多分岐高分子（Kricheldorf・ハンブルク大）といった優れた研究と同等に位置づけられるものと考えている。

## 3. 研究の方法

### （1）非等モル条件下の Phenol-Formaldehyde Condensation

研究目的で述べたようにアニソール-ホルムアルデヒド系の付加縮合においてホルムアルデヒドをモル比で数倍用いてもゲル化が起これば直鎖状高分子を与える。つい最近、ベンズアルデヒド誘導体とレゾルシノールの付加縮合を行うと、モル比に関係なく、同一構造のポリマーを与えることを見出している。このような非等モル比条件下の付加縮合のメカニズムについて反応活性種の確定とともに検討する。

### （2）マイクロ波を利用する付加縮合

マイクロ波によるユニークな界面上での反応を利用した付加縮合により、溶液中の重合で得られた化合物との構造の差異について詳細に検討する。

### （3）マイクロリアクターを用いた高次制御重縮合の試み

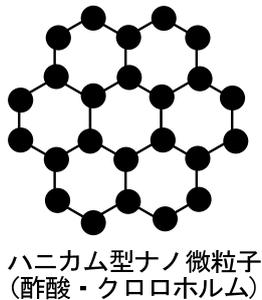
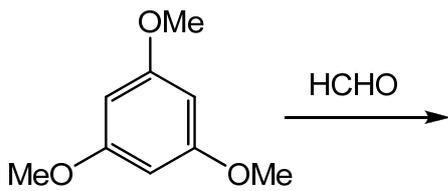
マイクロリアクター内で**デザイン型フェノール**の付加縮合を行うことにより、フラスコ内の溶液反応とは異なる形状の高分子構造の合成を目指す。評価は溶液物性（光散乱と粘度によるMHS式の算出）から行う。

### （4）新しい反応性フェノール系高分子の設計

反応性基や外部刺激によって転位反応を起こす官能基（アシル基、エステル基）を有する**デザイン型フェノール**の重合を行い、反応性高分子を設計し、ナノ組織体の前駆体とする。

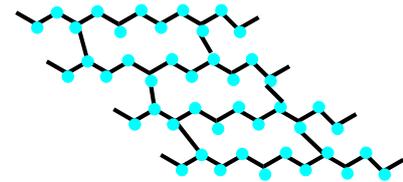
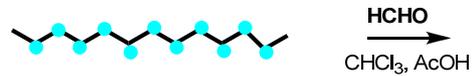
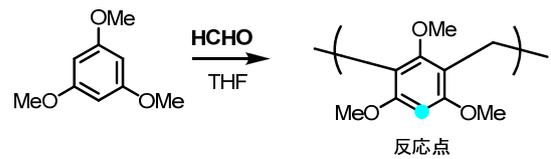
## 4. 研究成果

**デザイン型フェノール**は、反応場の効果によりユニークな重合挙動を示す。たとえば高い対称性を持つ**3官能性の1,3,5-トリメトキシベンゼン**とホルムアルデヒドとを塩酸触媒により重合すると、溶媒を変化させるだけで**直鎖状立体規則性高分子**（テトラヒドロフランの場合）、**多分岐高分子**（クロロホルムの場合）、**内部環状構造を持つハニカム型ナノ微粒子**（酢酸・クロロホルム混合溶媒の場合）をそれぞれ選択的に合成できることを発見した。



この重合は**反応場（溶媒）**によって**モノマーの官能基の数**（すなわち**反応点の数**）を制御することができ、**欲しい高分子構造だけを作ることができる**という極めてユニークな重合系である。下図のように酢酸・クロロホルムを溶媒とすると2および3官能のモノマーが、テトラヒドロフラン中では2官能のモノマーのみが発生すると解釈できる。従来、多分岐高分子の構造制御は、あらかじめ官能基数の決まったモノマーを組み合わせることで行われてきたが、**1種類のモノマーから自在に精密構造設計する方法**は、新しい重合概念であり、力量ある合成法である。

反応場による高分子構造の作りわけを利用すると、1段階目に反応点を残した直鎖状高分子（形状安定性の高いらせん構造）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得る。このようにステップワイズ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う。その中でも特に**有機フィラー**に有効な**アスペクト比の大きなナノロッド**の構築を行った。



このほか、マイクロ波を利用したフェノール樹脂の高速合成やナノロッドの合成にも成功している。

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18件)

- ① A. Kobayashi, G. Konishi, \* K. Shiraki, "Synthesis of Optical Active Polyamines Based on Chiral 1-Cyclohexylethylamine Derivatives" *Polym. J.* in press. (査読有)
- ② 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.* in press. (査読有)
- ③ T. Nemoto, I. Amir, G. Konishi, \* "Synthesis of a Formyl Group-Containing Reactive Novolac" *Polym. J.* in press. (査読有)
- ④ T. Nemoto, I. Amir, G. Konishi, \* "Synthesis of a High Molecular Weight Bisphenol A Novolac" *Polym. J.* in press. (査読有)
- ⑤ T. Nemoto, G. Konishi\* "Synthesis and Properties of New Novolac Based on Heteroatom-Bridged Phenols" *J. Appl. Polym. Sci.*, in press. (査読有)
- ⑥ A. Kobayashi, G. Konishi, \* "Synthesis and Analysis of Resorcinol-Acetone Copolymer" *Molecules*, **14**, 364 (2009). (査読有)
- ⑦ T. Nemoto, G. Konishi\* "Synthesis and Properties of New Alkoxy-naphthalene-Based Novolacs Prepared by Addition-Condensation of Mono- or Di-alkoxybenzene with Formaldehyde" *Polym. J.*, **40**, 651 (2008). (査読有)
- ⑧ T. Nemoto, G. Konishi, \* T. Arai, T. Takata, "Synthesis and Properties of Fluorine-Containing Poly(arylenemethylene) as a New Heat-Resistant Denatured Phenolic Resin" *Polym. J.*, **40**, 622 (2008). (査読有)
- ⑨ A. Kobayashi, G. Konishi, \* "Rapid Synthesis of Phenolic Resin by Microwave-Assisted Polymerization of Hydroxybenzyl Alcohol Derivatives" *Polym. J.*, **40**, 590 (2008). (査読有)
- ⑩ J. Jeerupan, T. Ogoshi, S. Hiramitsu, K. Umeda, T. Nemoto, G. Konishi, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, "Star-Shaped Poly(2-methyl-2-oxazoline) Using by Reactive Bromoethyl Group Modified Calix[4]resorcinarene as a Macrocyclic Initiator" *Polym. Bull.*, **59**, 731 (2008). (査読有)
- ⑪ G. Konishi, Y. Chujo, "Preparation of Osmium(II)-Centered Star-Shaped Polymer by Coordination of 2,2'-Bipyridyl-Terminated Poly(oxyethylene) with Osmium Ion" *Macromol. Res.*, **16**, 70 (2008). (査読有)
- ⑫ R. Seto, T. Maeda, G. Konishi, T. Takata "Synthesis and Structure of Optically Active Polyesters Containing C<sub>2</sub> Chiral Spirobifluorene Moieties in the Main Chain" *Polym. J.*, **39**, 1351 (2007). (査読有)
- ⑬ G. Konishi, \* T. Kimura, A. Kobayashi, Y. Nakamoto "Preparation of Anisole Novolac by Acid-Catalyzed Self-Condensation of 4-Methoxybenzyl Chloride" *ITE Lett.*, **8**, 451 (2007). (査読有)
- ⑭ Y. Kohsaka, G. Konishi, T. Takata "Synthesis of a Main Chain-Type Polyrotaxane Consisting of Poly(crown ether) and *sec*-Ammonium Salt Axle and Its Application to Polyrotaxane Network" *Polym. J.*, **39**, 861 (2007). (査読有)
- ⑮ J. Jeerupan, G. Konishi, \* T. Nemoto, D.-M. Shin, Y. Nakamoto, "Synthesis of a Reactive Calixarene and a Polycalixarene" *ITE Lett.*, **8**, 283 (2007). (査読有)
- ⑯ J. Jeerupan, G. Konishi, \* T. Nemoto, D.-M. Shin, Y. Nakamoto, "Preparation of Multifunctional Poly(calix[4]resorcinarene)" *Polym. J.*, **39**, 762 (2007). (査読有)
- ⑰ T. Takata, H. Kohsaka, G. Konishi, "Main Chain-Type Polyrotaxane with Controlled Ratio of Rotaxanated Units" *Chem. Lett.* **36**, 292 (2007). (査読有)
- ⑱ G. Konishi, \* T. Kimura, Y. Nakamoto, "Preparation of Heat-Resistant Organic/Inorganic Polymer Hybrid from Phenyltrimethoxysilane and Novolac Derivatives" *Macromol. Res.*, **15**, 191 (2007). (査読有)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 玄一 (KONISHI GEN-ICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20324246

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし