

新世代フェノール樹脂：有機・無機ハイブリッド材料への応用

東京工業大学大学院理工学研究科 小西 玄一

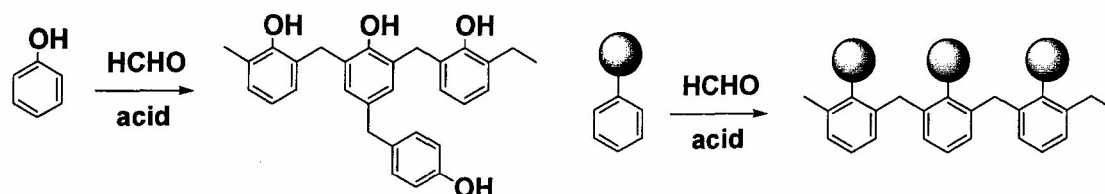
Abstract

The preparation of an organic/inorganic polymer hybrid from a new generation phenolic resin (novolac) is described. The silica gel-polymer hybrid was prepared by the acid-catalyzed sol-gel reaction of phenyl-trimethoxysilane (PhTMS) in the presence of anisole-formaldehyde copolymer (novolac). The resulting hybrid film was transparent and showed a high heat stability. The dispersion of two components might be due to the utilization of the π - π interaction between the phenyl ring of the silica matrix and that of anisole novolac.

1. 緒言

フェノール樹脂（ノボラック）は安価で耐熱性・耐薬品性に優れた熱硬化性樹脂であり、耐熱材料から電子部品まで現在でも幅広く利用されている。ノボラックは古くから知られている材料であるが、構造制御や機能分子の導入そして他の材料とハイブリッド化により、これまでにない新しい性質が生まれつつある。本発表では筆者らが最近開発した新しいタイプのフェノール樹脂のポリマーハイブリッドへの応用について述べる。

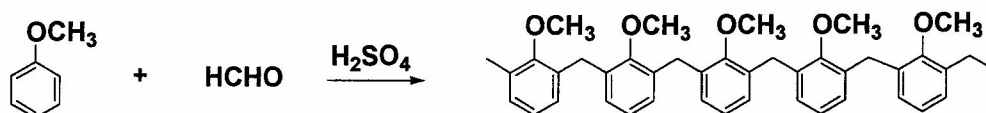
筆者らは、水酸基に機能分子を導入したフェノール類を「デザイン型フェノール」と名付け、アルデヒド類との付加縮合について検討している。この方法により従来困難であったノボラックの主鎖構造、結合様式、分子量や高次構造の制御をある程度実現することができ、直鎖状、熱可塑性、超高分子量ノボラックの合成が可能となってきた。また10ナ程度の微粒子や立体規則性（らせん）高分子の構築にも成功しており、ノボラックの優れた耐熱性や機械的特性が生かされた新しいポリマーやナノマテリアルが次々と生まれている。



<従来のフェノール樹脂（左）とデザイン型フェノールの重合（右）>

その1例としてアニソールとホルムアルデヒドとの付加縮合により合成されるノボラックがある。アニソールは反応性が低いために触媒は塩酸ではなく硫酸を用いて行う他は、フェノールの付加縮合とはほとんど変わらない。

アニソールノボラックはクロロホルム、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に可溶であり、水酸基を保護しているため酸化反応による劣化・変色が少ない。得られるポリマーは、分子量分散が非常に広く、数百から 100 万を超えるものまでである。数平均分子量は 2000~10000 程度が普通である。熱的には 400℃程度まで熔融せず、それ以上の温度で分解することがわかった。また詳細な構造解析を行ったところ、ノボラックは分子量に関わらず、ほとんど線状高分子であることがわかった。デザイン型フェノール(アニソール)とホルムアルデヒドとを適切な反応条件下で重合すると、3官能性のモノマーが2官能性として働くという現象は興味深い。フローリーのゲル化理論に従わない重合系であり、フェノールのように分岐構造がランダムに増大しすみやかに3次元網目構造を形成するのとは対照的である。



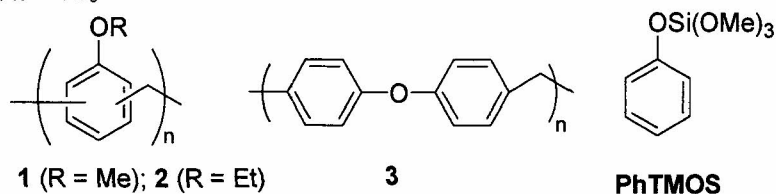
<アニソールの重合：直鎖状高分子の生成>

さて分子スケールで有機高分子とシリカやアルミナといった無機物が均一に分散したナノハイブリッド材料は新しいタイプのガラスであり、低温で簡単に作成できることもあって、コーティング剤、ガス透過材料をはじめ様々な研究がなされている。しかし、フェノール樹脂を前駆体とするナノガラスは、ヒドロキシメチル基(メチロール基)を有する低分子量のレゾール型フェノール樹脂を少量含むシリカガラスが知られているのみである。ノボラックのハイブリッド化が難しい理由として、ノボラックは希薄良溶媒中でさえ球状に近いコンパクトな構造を示すポリマーであり、ポリマーブレンドに適していないことがあげられる。

そこでポリマーとシリママトリックス間の水素結合を用いる一般的なハイブリッドの作成法とは異なる方法論が必要となる。中條らは、ポリスチレンとフェニルトリメトキシシランのフェニル基どうしの π - π 電子相互作用に着目し、この相互作用を駆動力として均一透明なハイブリッドの合成に成功している[1]。このようにして得られるハイブリッドは、極めて疎水性の高いガラスであり、従来の極性高分子を前駆体とするハイブリッドとは異なる性質を有する。我々は、この方法を利用して、ノボラック含有率の高いガラスの合成を検討した。

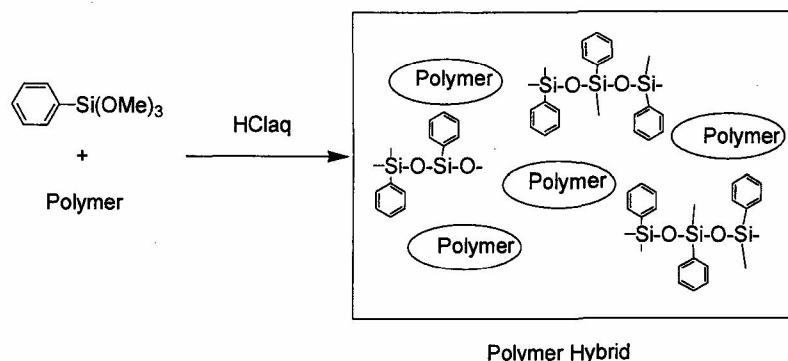
2. 結果と考察[2]

ハイブリッドの前駆体としてアニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル由来のノボラックを用いた。



<ハイブリッドの前駆体ポリマー>

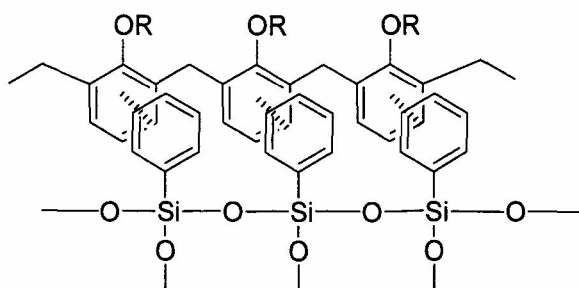
ハイブリッドの合成はTHFを溶媒として、塩酸触媒によるフェニル基を有するアルコキシシラン(フェニルトリメトキシシラン: PhTMOS)のゾル・ゲル反応中にノボラックを共存させることにより行った。



<ポリマーハイブリッドの合成>

基質濃度とゾル・ゲル反応速度に関する条件検討を行ったところ、透明均一なハイブリッドを得るためには、温度上昇の速度を上げること、すなわちゾル・ゲル反応を速やかに進行させることが重要であることがわかった。ノボラックはフェノール性水酸基を有するため分子間水素結合による凝集を起こしやすく他の成分と混ざりにくい。従って、ゾル・ゲル反応の進行が遅い場合には、溶液の濃度が上昇してくるとノボラックの凝集が2成分の分子分散よりも優先し不均一化する。適切な温度制御を行ってやると、ノボラックとPhTMOSの割合が1:10から1:1までのさまざまな割合で透明均一なハイブリッドが得られることがわかった。

透明均一なハイブリッドのFT-IRスペクトルを測定したところ、シリカとノボラック双方のピークが観察されたが、 π - π 電子相互作用を確認することはできなかつた。 π 平面を持たないテトラエトキシシラン(TEOS)を用いた場合、透明均一なハイブリッドが得られないことから、消去法的に π - π 電子相互作用が分子スケールでの2つの成分の分散の有効な駆動力となっていると考えている。



< π - π 電子相互作用 >

TGAを測定したところ空気中では10%減少温度が400℃であり、窒素雰囲気下では420℃であった。窒素雰囲気下では800℃で60%の重量が残存しており、難燃材料としての利用も可能である。

その他、フェネトール由来のノボラックからは均一透明なハイブリッドが得られたが、ジフェニルエーテル由来のポリマーからは不均一なものしか得られなかった。

3. 結論

以上のようにアニソールとホルムアルデヒドから得られる新しいフェノール樹脂を前駆体としたポリマーハイブリッド(ナノガラス)の作成法を開発した。比較的高温でも質量欠損が少なく形状安定性の高いガラスとして興味深い。また、フェノール由来のノボラックだけでなく、クレゾールや水酸基を保護したノボラックからも同様にガラスを作成することが可能である[3]。視点を変えれば、これまでにあまり例のない透明なノボラック材料であり、コーティングや難燃材料への応用も可能であろう。さらにIPN(相互侵入高分子網目)構造への展開が望まれる。

本研究はNEDO産業技術研究助成事業(04A23030)の成果である。

5. 参考文献

- (1) R. Tamaki, K. Samura, Y. Chujo, *Chem. Commun.*, 1131 (1998).
- (2) T. Kimura, Y. Nakamoto, G. Konishi, *Polym. J.*, **38**, 606 (2006).
- (3) T. Kimura, Y. Nakamoto, G. Konishi, *Macromol. Res.*, **38**, 606 (2006).