

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis of reactive and functional alkoxybenzene polymers
著者(和文)	木村剛
Author(English)	Kimura Tsuyoshi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9275号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小西 玄一,高田 十志和,古屋 秀峰,川内 進,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9275号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	学位(専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学籍番号： Student ID Number			指導教員(主)： Academic Advisor(main)	小西 玄一	
学生氏名： Student's Name	木村 剛		指導教員(副)： Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

ノボラックは、フェノールとホルムアルデヒドを酸触媒下で付加縮合することにより得られる熱硬化性樹脂であり、硬化剤、エポキシ樹脂、接着剤などとして利用され、工業的に極めて重要である。従来、ノボラックを機能化するためには、高分子反応を用いることが一般的であったが、構造欠陥生じ易く、反応の制御が難しかった。そこでフェノール水酸基を保護して機能性置換基を導入した「デザイン型フェノール」をモノマーとして使用することでポリマーの構造制御や直截的な機能化を実現できるものと期待される。中でも、反応性官能基を有するノボラックは、高分子反応や他の素材との複合化により、新機能を創出またはデザインする鍵となり、材料科学的に興味深い。

本論文は「**Synthesis of reactive and functional alkoxybenzene polymers** (反応性および機能性アルコキシベンゼンポリマーの合成)」と題し、以下の 8 章より構成されている。

第 1 章では、本研究の背景であるフェノール樹脂とアルコキシベンゼンポリマー、有機無機ポリマーハイブリッド、ポリフェニレンスルフィドに関するこれまでの研究を概説し、本研究を遂行する上での指針と目的について述べた。

第 2 章では、ノボラックの合成手法を基に、側鎖にアリルエーテル基やプロモアルキル基、クロメチル基を有する新規な反応性アルコキシベンゼンポリマーを直接合成した。これらの重合プロセスにおいては、モノマーとホルムアルデヒドの重合時に、反応置換基が影響されない条件下での重合が鍵となる。(1)アリルエーテル基を有するノボラックは、重合触媒に希硫酸を使用することで、重合中のクライゼン転位を抑制したアリル化ノボラックを得た。得られたポリマーを加熱することにより、クライゼン転位を起こし、フェノール性水酸基を有するアリルノボラックを得た。ポリマーの構造は FT-IR、¹H-NMR、¹³C-NMR によって決定し、線状体であることを明らかにした。(2)プロモエチル基を有するノボラックも、同様に希硫酸を用いることでプロモエチル基による Friedel-Craft 型の副反応を生じることなくポリマーを得た。また、これに相間移動触媒を利用してプロモエチル基を効率的にビニル化することに成功した。(3)プロモブチル基を有するノボラックを用いて 2-メチル-2-オキサリンの開環重合を行い、両親媒性グラフトポリマーを得た。

第 3 章では、4-メキシベンジルクロリドをモノマーとして、酸触媒下、フリーデル・クラフツ型の自己縮合を行い、位置選択性アニソールノボラックを合成した。¹³C-NMR によって構造を確認したところ、ホルムアルデヒドを用いる方法では合成不可能なオルト-パラ位のみで連結されたポリマーであることがわかった。

第 4 章では、4-メキシベンジルクロリドとホルムアルデヒドの付加縮合を行い、クロメチル基が約 30%残存した反応性ノボラックの合成を得た。

第 5 章では、1,3,5-トリメキシベンゼン、2,6-ジメキシ-4-メチルフェノール、フェノールなどの電子供与性基を有する多置換ベンゼンと二塩化硫黄または単体硫黄との縮合重合により、新規な構造のポリフェニレンスルフィド(PPS)を合成した。得られたポリマーはクロロホルムや THF などの有機溶媒に可溶であり、市販の PPS とは異なる熱的特性や加工性を示すことを明らかにした。また MALDI-TOF-MS によりオリゴマーの構造を決定し、モノマーの種類によって環状体と線状体が得られることを見出した。更にベンゼンと二塩化硫黄をルイス酸触媒下で重合させることで新規な PPS 製造プロセスの開発にも成功した。

第 6 章では、水酸基を有するノボラック誘導体をフェニルトリメトキシシランのゾル・ゲル反応系中に共存させることにより、有機・無機ポリマーハイブリッドを作製した。ポリマーとシリカ成分中のベンゼン環どうしの相互作用や水素結合等、種々の相互作用を駆動力として、両成分がナノスケールで均一に分散した透明ポリマーハイブリッドを得た。このようなポリマーハイブリッドを得るためには、アルコキシベンゼンポリマーの凝集を防ぐ必要があり、ゾル・ゲル反応の速度を上げることが重要であると考えられる。

第 7 章では、フェノール水酸基を保護したノボラック誘導体とフェニルトリメトキシシランからゾル・ゲル反応を用いて、ポリマー成分がナノスケールで均一に分散したポリマーハイブリッドの合成に成功した。ポリマーの分散・凝集の様子は、SEM により評価した。また、ベンゼン環を持たないアルコキシシランとアニソールノボラックとのハイブリッドでは、ポリマーの凝集がみられ、均一なハイブリッドが得られなかったため、均一で透明なハイブリッドを得るためにはベンゼン環どうしの CH/π相互作用が重要な役割を果たしていると推察した。

第 8 章では、本論文について総括し、将来展望について述べた。

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	小西 玄一
学生氏名 : Student's Name	木村 剛		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Novolacs are prepared via acid-catalyzed addition–condensation of phenols with formaldehyde. This class of polymers is industrially important for use as curing agents, epoxy resins, and adhesives. Reactive novolacs are particularly valuable as they contain functional substituents, and can be expected to exhibit additional properties by undergoing modification to produce a variety of other polymers. In addition, they have the potential to be used as cross-linking reagents and resist materials. Therefore, these polymers have been attracting continuous attention since their initial discovery.

In this thesis, novel reactive and functional polymers were synthesized using a similar acid-catalyzed phenol–formaldehyde condensation reaction. New, functional novolacs with allyl ether or bromoalkyl groups in the side chain were synthesized directly. In this process, benzene–formaldehyde condensation proceeded under specific conditions such that the functional group was not affected. Furthermore, a structure-controlled (regioregular) polymer could be synthesized via acid-catalyzed self-condensation of 4-methoxybenzyl chloride, containing only the ortho–para methylene linkage.

In addition, to achieve successful application of these functional polymers, organic and inorganic hybrids were prepared using these new alkoxybenzene materials. The hybrids were produced via an acid-catalyzed sol–gel reaction of phenyltrimethoxysilane in the presence of novolac derivatives. The synthesized composite materials exhibited beneficial characteristics of both organic and inorganic polymers. The driving force for the dispersion of the two components was speculated to be aromatic π – π and hydrogen bond interactions between the phenyl ring of the silica matrix and that of the novolac. This provided the possibility to prepare a hybrid glass with a high novolac derivative content.

Another aspect to this study was the preparation of a new processable poly(phenylene sulfide) from electron-rich benzenes and sulfur dichloride. These polymers were found to have excellent heat-resistance, and high solubility in common organic solvents. The method of polymerization described in this study is applicable not only to benzene, but also to electron-rich benzene derivatives.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).