

交互かご・鎖構造を有する 全シロキサン系架橋ポリマーの合成

○ 川島典子, 薄木士, 泉水仁(熊本大学工学部)

知念すみれ, 坂田眞砂代, 國武雅司(熊本大学大学院自然科学研究科)

坂井清志, 松尾孝志, 大場智之(チッソ)

1. 緒言

有機-無機複合体であり、ラダー型やかご型などの特殊な構造をもつシルセスキオキサンは、光透過性、耐熱性、低誘電性などに優れ、これらの特性を生かした電子・光学材料分野での応用が期待されている。我々はこれまで、二官能性かご型シルセスキオキサンと柔軟な構造である鎖状シロキサンを分子スケールで交互に重縮合させた熱可塑性全シロキサン系ポリマーの合成に成功し報告してきた。このポリマーは有機官能基や鎖状シロキサンの鎖長、さらに重合度を変化させることにより、バリエーションに富むポリマー設計が可能である。

本研究では、交互かご鎖構造を有するプレポリマーとシリコーン架橋剤を混合した熱硬化型ポリマー(架橋構造を有する新規な全シロキサン系ポリマー)(Figure 1)を検討したので報告する。

2. 実験

四官能性のDouble Decker型シルセスキオキサン(DD型)をトリクロロシランでキャッピングした二官能性封止体とジクロロメチルシロキサンとを重縮合させ、主鎖にかさ高いかご型シルセスキオキサンを持つ交互縮合した全シロキサン系ポリマーを得た。ポリマーの合成確認と交互縮合性の確認はSEC測定、 $^1\text{H-NMR}$ 測定で行った。

得られたポリマー(DDMe-Si₃, $M_w=10,000$)のアセトン溶液をシリコーン架橋剤と混合しワニス溶液とした。これをテフロン板にキャストし、熱処理を行うことにより、全シロキサン系架橋ポリマーフィルムを得た。

3. 結果と考察

二官能性封止体とジメチルシロキサンとの重縮合反応によりプレポリマーを合成した。得られたプレポリマーについてSEC測定を行った。粗合成物のSEC曲線から、モノマー、ダイマー、トリマーなどのオリゴマー成分(分子量数千)が確認されたが、これらの低分子量成分は、再沈殿法により容易に精製することができた。精製した合成物について $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの鎖状シロキサン由来のメチル基のピークの数から鎖状シロキサン自身の縮合は起きておらず、かご型シルセスキオキサンと鎖状シロキサンの交互構造を有するポリマーであることが分かった。

交互かご鎖構造を有するプレポリマー(DDMe-Si₃, $M_w=10,000$)と架橋剤(メチルトリエトキシシラン)を窒素雰囲気下で混合し、無色透明のワニス溶液を得た。このワニス溶液をテフロン板にキャストすることによ

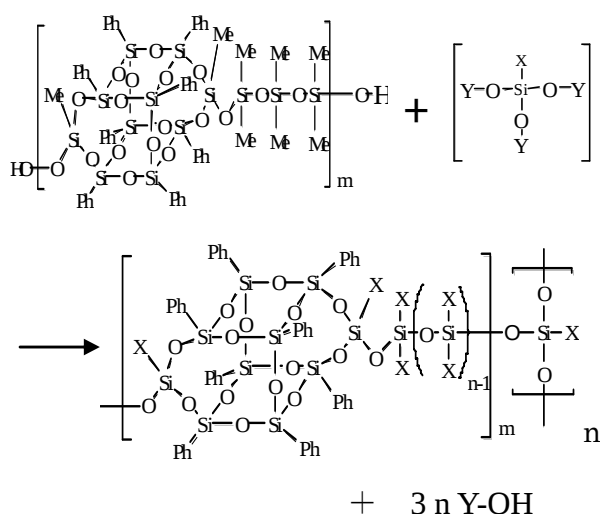


Fig.1 The cross-linking reaction scheme of alternate siloxane copolymers

て全シロキサン系架橋フィルムを作製した。得られた架橋ポリマーについて、固体¹³C-NMR測定を行い、合成の確認を行った。0 ppm付近にMe 基のピークが、130ppm 付近にPh 基のピークがそれぞれ確認された。(Figure 2)

架橋剤としては、主に硬化時間の遅いアルコール型架橋剤（メチルトリエトキシシラン）を用い、温度による反応制御を試みた。TG 測定により架橋反応温度の決定を行った。得られたスペクトルを Figure 3 に示す。200℃付近において、架橋反応に伴う脱離物の生成による重量減少が見られた。他の架橋剤についても、硬化時間の速さに対応するようにそれぞれの反応温度が確認できた。

架橋フィルムは熱処理を施すことによって反応が完全に進行し、自己保持性が高く硬い架橋フィルムとなった(Figure 4)。熱処理後の架橋フィルムについて TG 測定を行ったところ、200℃付近の重量減少は見られなかった。また、架橋剤の添加率の増加に伴い熱分解温度は減少したが、いずれも 400℃前後の高い熱分解温度を持つことがわかった。

以上の結果より、プレポリマーとして用いた直鎖ポリマーフィルムは有機溶媒に可溶で、自己保持性が低かったが、熱処理後の架橋ポリマーフィルムは、有機溶媒に不溶で、自己保持性が向上した。また、高耐熱性の無色透明架橋ポリマーフィルムであった。

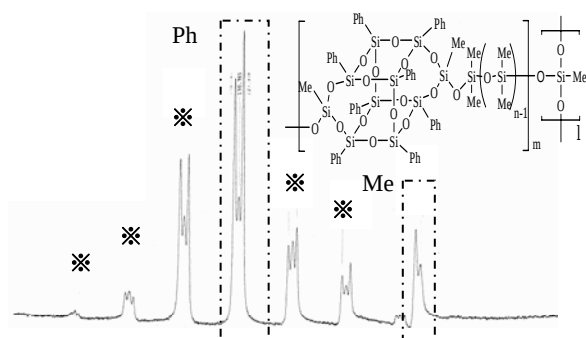


Fig.2 Solid¹³C-NMR spectra of the cross-linked polymer (Alcohol type cross-linker, $M_w=10,000$) ※SSB

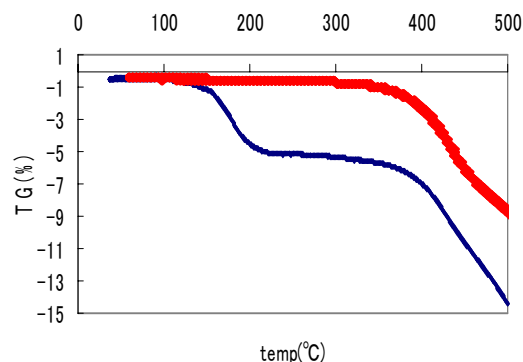


Fig.3 TG curves of cross-linked polymer (Alcohol type cross-linker, $M_w=10,000$)

— First scan
— Second scan



Fig.4 The cast film of cross-linked polymer (Oxime type cross-linker, $M_w=10,000$)

4. 参考文献

- [1] Seino, M.; Hayakawa, T.; Ishida, Y.; Kakimoto, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 3474.
- [2] Morimoto, Y.; Watanabe, K.; Ootake, N.; Inagaki, J.; Yoshida, K.; Ohguma, K. **2004** US 20040249103A1.
- [3] Kunitake, M.; Sakai, K.; Hirabayashi, C.; Morimoto, Y. : Jpn. Kokai Tokkyo Koho **2006** JP 2006022207.

[問い合わせ先]

國武 雅司

熊本大学大学院自然科学研究科

TEL 096-342-3674

E-mail :

kunitake@chem.chem.kumamoto-u.ac.jp