

《ミニノート》

シロキサン系ラダーポリマーの合成

Syntheses of Siloxane Ladder Polymers

工学部応用化学科 照沼 大陽, 村形 明子

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Daiyo TERUNUMA, Akiko MURAKATA

シリコンオイルは2官能性のジクロロジメチルシラン(Me_2SiCl_2)を加水分解後、重合することによって得られる直線状のポリマー(図1)を主体とし、シリコンゴムあるいは樹脂はその一部を架橋した構造をもっている。

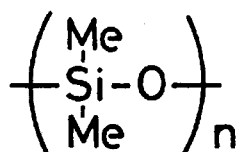


図1. ポリシロキサン

一方、3官能性のトリクロロメチルシラン(MeSiCl_3)を同様の方法で加分解、重合すると複雑な3次元構造をもつ不溶性のポリマーを生成する。

しかし、J. F. Brown Jr.は3官能性のトリクロロフェニルシラン(PhSiCl_3)を加水分解後、トルエン中アルカリ触媒の存在下で平衡反応をおこない、生成する水を除去することによってトルエンに不溶の8個(T_8)(図2)〔あるいは12個(T_{12})〕のケイ素を含むシロキサン化合物を主体とするオリゴマー、およびトルエンに可溶性ポリマー($M_w = 2.6 \times 10^4$)*が生成することを見いだした¹⁾(これらの化合物は総称してシルセスキオキサンと呼ばれる)。また、このポリマーを250℃に加熱するとさらに高分子量のポリマー($M_w = 4 \times 10^6$)**に誘導できることもあわせて見いだした。こうして得たポリマーはその分子量が大きな値であるにもかかわらずベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に容易に溶けることから、ラン

ダムな3次元構造ではなく、ラダー構造(図3)を持つものと推定された。

このポリマーは耐熱性に優れてはいるが、きわめて脆い性質であるため現在のところ実用化はされていない。

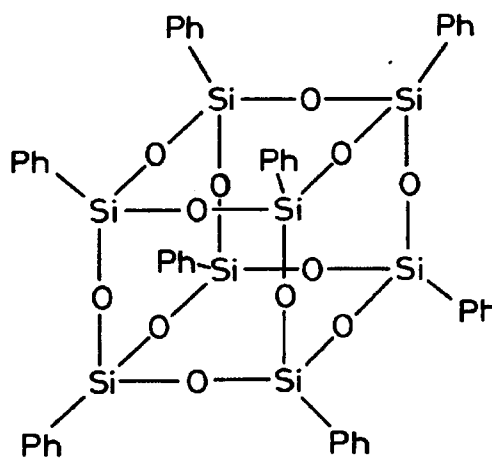


図2. シルセスキオキサン(T_8)

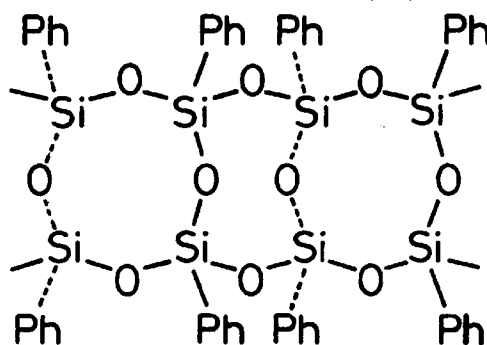


図3. シルセスキオキサン(ラダーポリマー)

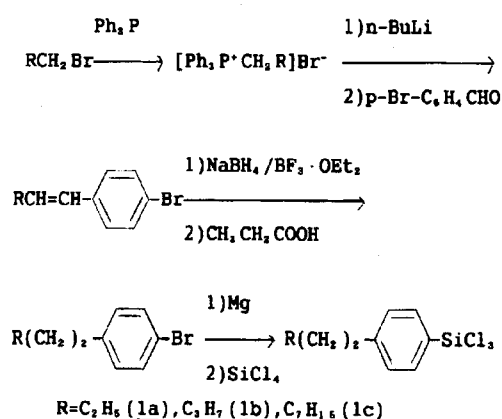
なお、メチル基等フェニル基以外の置換基を導入したシルセスキオキサン類の合成とそれらの

* 追試により得たポリマーのGel Permeation Chromatography(GPC)による分子量の測定値は $M_w = 1 \times 10^4$ (ポリスチレン基準)

** 追試により得たポリマーのGPCによる測定値は $M_w = 3.5 \times 10^5$ (ポリスチレン基準)

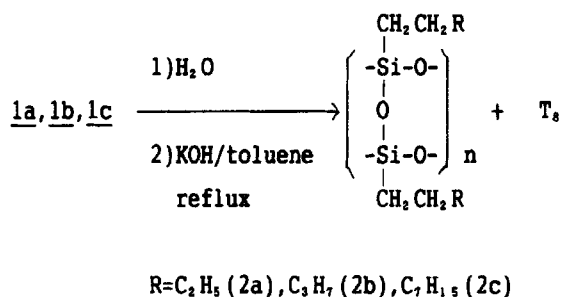
フォトレジストへの応用が検討され²⁾、また、T₈タイプの化合物の合成および性質についても検討がなされている³⁾。

そこで、我々はフェニル基上に置換基を導入することによってポリマーの脆い性質を改善できるのではないかと考え、以下合成法について検討した。置換基として、ポリマーに柔軟性を与えることを目指して、フェニル基の4位に直鎖アルキル基を導入こととした。その合成経路をScheme 1に示す。



Scheme 1

こうして得たクロロシラン誘導体を加水分解後、触媒量の水酸化カリウムの存在下トルエン中で加熱還流し、ディーンシュタークを用いて水を留去しながら重合した (Scheme 2)。反応終了後、溶媒を留去し、生成物を多量のメタノール中に投入し再沈法により精製した。こうして得たシルセスキオキサン (2a, 2b, 2c) の収率をTable 1に示す。



Scheme 2

Table 1 4位に置換基を有するシルセスキオキサンの合成

シルセスキオキサン	2a	2b	2c
収率(%)	58	50	63

シルセスキオキサン2a, 2b, および2cの外観は、無置換のフェニルシルセスキオキサンが白色粉末を与えるのに対して、それぞれ固体、シロップ状およびオイル状であった。得られたシルセスキオキサンのIRスペクトルでは、2a, 2bの場合ラダー構造をもつシルセスキオキサンの特異吸収¹⁾が1040-1160cm⁻¹に2本観察された。しかし2cの場合には1126cm⁻¹に一本の吸収が観察されたのみであった。さらに、これらのシルセスキオキサンをGPCによって分析したところ2a, 2bの場合には、フェニル置換のラダーポリマーと同様のパターンのチャートが得られた。しかし、ポリスチレン換算の分子量はフェニル置換ラダーポリマーの分子量よりも低いことが分かった (Mw=0.7×10⁴)。一方、2cの場合は低分子量の領域に分散度1.22のピークが主成分として観察された。IRスペクトルをあわせて考慮することによって2cはT₈成分が大部分を占めていると推定される。この結果はフェニル基の4位に炭素鎖の長い置換基を導入することにより環化反応が促進されT₈タイプの生成割合が増加し、さらにそのT₈成分のトルエンに対する溶解性が向上したためと考えられる。

現在のところ、柔軟性のあるポリマーを合成することには成功していないが、フェニル基のパラ位にC₄およびC₉のアルキル基を導入したフェニルシルセスキオキサンは無置換の場合とほぼ同様の反応操作によってポリマーの合成が可能であり、それぞれ固体およびシロップ状となること、またC₉のアルキル基を導入すると主にT₈タイプのオイル状の生成物を与えることがわかった。

文 献

- 1) a) J. F. Brown Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 19 (1960) b) J. F. Brown Jr., L. H. Vogt, P. I. Prescott, *ibid.*, **86**, 1120 (1964).
- 2) a) L. H. Vogt, J. F. Brown Jr., *Inorg. Chem.*, **2**, 189 (1963). b) 名手和男, *Organometallic News*, (2), 5, (1988). c) 足立広士、林修、岡橋和郎, 特許公開昭和63-13446など
- 3) a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7288 (1989). b) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organometallic Chem.*, **379**, 33 (1989).