

末端にカゴ型シルセスキオキサンを有するハイパーブランチポリシロキシシランの合成と評価

東工大学院理工 情野真・横町和俊・早川晃鏡・柿本雅明

【要旨】

末端ビニル基を有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS)とヘプタシクロペンチルヒドロシルセスキオキサン(POSS-H)のヒドロシリル化反応により、末端にカゴ型シルセスキオキサンを有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS-POSS)を合成した。HBPS-POSS は、出発原料である HBPS が液体のポリマーであるにも関わらず、結晶性を示した。POSS-H の添加量について検討した結果、POSS の含有量の増加に伴って、HBPS-POSS は高い結晶性を示すことが分かった。

【緒言】

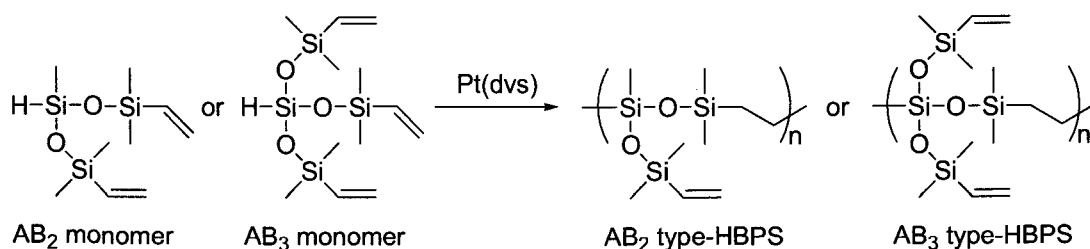
ハイパーブランチポリマーは、多数の末端官能基を有する多分岐ポリマーであり、線状ポリマーとは異なる低粘性、良溶解性を示すことから、光学材料、電子材料、医療材料など幅広い分野での応用が期待されている[1]。中でも、ハイパーブランチポリシロキシシランは、シロキサン結合に由来する高い柔軟性、化学的吸着性、絶縁性、気体透過性を示し、 AB_x 型モノマーのヒドロシリル化反応により容易に調整可能であることから、大変興味深いポリマーの一つである[2-4]。

一方、カゴ型シルセスキオキサンは、シロキサン結合によって構成された多面体構造の化合物であり、熱安定性に優れ、分子内にナノオーダーの空間を有していることから、新しい有機無機ハイブリット材料として注目されている[5]。これまで、カゴ型シルセスキオキサンによって構成されたハイブリットポリマーが数多く報告されているが、末端にカゴ型シルセスキオキサンを有するハイパーブランチポリマーは、殆ど報告されていない。

本研究では、末端ビニル基を有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS)とヘプタシクロペンチルヒドロシルセスキオキサン(POSS-H)のヒドロシリル化反応により、末端にカゴ型シルセスキオキサンを有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS-POSS) を合成し、その諸物性について評価した。

【実験】

HBPS は、カールステッド錯体存在下、 AB_2 、 AB_3 モノマーをそれぞれ室温で15時間反応させた後、メタノールに再沈殿することにより合成した[3]。収率は、48、68%であった(Scheme 1)。GPC(MALLS)により分子量を算出した結果、 AB_2 -HBPS の数平均分子量は4600、重量平均分子量は9300であり、 AB_3 -HBPS の数平均分子量は7500、重量平均分子量は11500であった。



Scheme 1. Synthesis of Hyperbranched Polysiloxysilane (HBPS)

HBPS-POSS は、HBPS に POSS-H を加え、カールステッド触媒存在下、トルエン溶媒中で、24 時間反応させることにより合成した(Scheme 2)。精製は、分取 GPC を用いて行った。HBPS-POSS の分子量、化学構造および熱物性は、GPC(MALLS)、NMR、IR、XRD、DSC により評価した。



Scheme 2. Hydrosilylation of HBPS with POSS

【結果と考察】

HBPS-POSS の収率、分子量、融点、ガラス転移温度の結果を Table 1 に示す。この結果、POSS の添加量の増加に伴い、高分子量体のポリマーが得られた。また、P1-3 と比較して、P4-6 は高分子量体のポリマーであった。これは、出発原料である HBPS の分子量が高いこともあるが、分岐度が高く、末端 POSS の数が多くなるためと考えられる。得られた HBPS-POSS は、HBPS が液体のポリマーであるにも関わらず、いずれも白色固体のポリマーであった。

Table 1. Molecular Weights and Thermal Properties of HBPS-POSS

polymer	HBPS	Feed (X) of POSS	Yield (%) ^a	M_n^b	M_w^b	T_g (C°) ^c	M_p (C°) ^c
P1	AB ₂ type	excess	58	17000	24300	18	233
P2		0.5	75	11800	19800	8	211
P3		0.2	70	9400	15600	18	167
P4	Ab ₃ type	excess	74	30900	44700	13	249
P5		0.5	76	16400	24700	15	204
P6		0.2	65	11900	16500	9	-

^aIsolated yield. ^bDetermined by MALLS. ^cDSC: second heating 10 °C/min in N₂.

HBPS-POSS の熱的性質を調べるために、DSC 測定を行った(Figure 1)。はじめに、P1-3 の DSC 測定を行った結果、P1 の昇温過程では、18 °C にシロキサン部位のガラス転移温度に基づくブロードなピークに加え、233 °C に融解熱に基づく吸熱ピークが観測された。降温過程では、211 °C に結晶化熱に基づく発熱ピークが観測された。以上の結果から、P1 は、融点を有していることが分かった。この結果は、HBPS が液体のポリマーであることに加え、POSS-H が融点を有していないことから考えても大変興味深い。P2、P3 の融解熱に基づく吸熱ピークは、211、167 °C と減少し、ブロード化した。これは、HBPS-POSS の結晶性は、POSS の含有量に依存していることを示唆している。また、P4-6 でも、同様の熱的挙動が観察された。P4 の融解熱は、249 °C であり、P1 と比べて 16 °C 高い値を示した。これは、P4 は P1 と比べて POSS の含有量が高いためと考えられる。P6 では、融解熱、結晶化熱共に観測されなかった。ガラス転移温度は、特に POSS の含有量に依存して変化するという傾向は見られなかった。

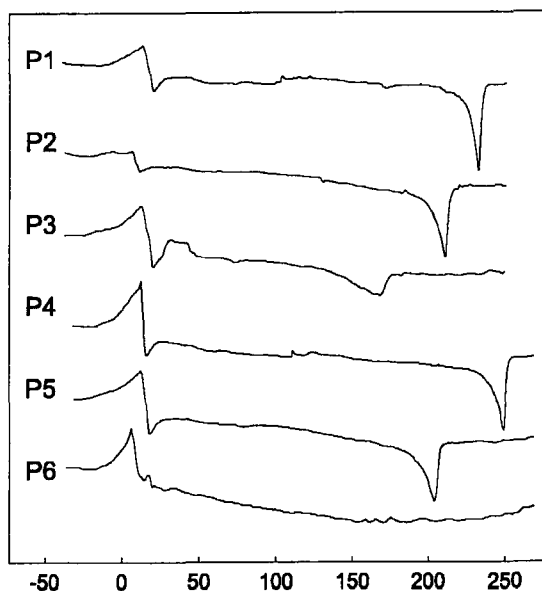


Figure 1. DSC curves (second heating) of P1-P6 at a heating rate of 10°C/min under N₂.

P1 の偏向顕微鏡観察の結果を Figure 2 に示す。P1 は室温で結晶性固体のポリマーであった(Figure 2a)。P1 は、230 °C 付近で融解した(Figure 2b)。また、融解後、降温過程において、結晶化による光学組織の形成が観測された(Figure 2c)。P4 においても同様の挙動が観測された。その他のポリマーでは、結晶化による光学組織の形成は観測されなかった。

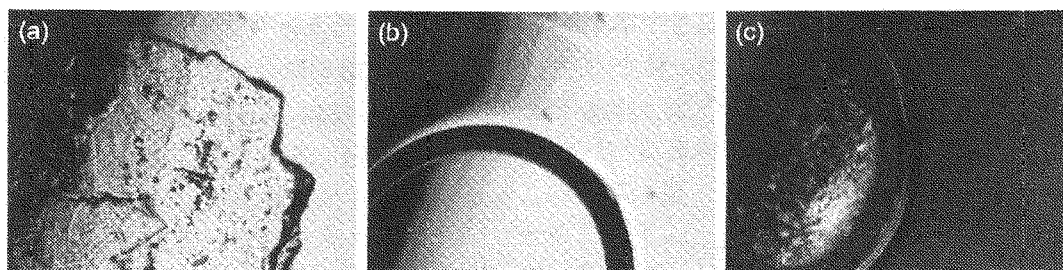


Figure 2. Optical microscopic images of P1 at 25°C (a), 230°C (b) and 150°C under crossed nicol (c).

P1-6 の広角 X 線測定の結果を Figure 3 に示す。この結果、P1、P2、P4、P5 では、POSS の結晶構造に由来する面間隔 10.5 と 4.6 Å の反射が観測された。得られたシグナルは、

POSS の含有量に比例して鋭角化した。
 POSS の含有量の少ない P3 と P6 では、
 結晶構造に由来する反射は殆ど観測され
 なかった。これらの結果から、
 HBPS-POSS は、POSS-H と同様の結晶構
 造を有していることが示唆された。また、
 POSS の含有量の増加に伴い、結晶化度
 が上昇することが分かった。

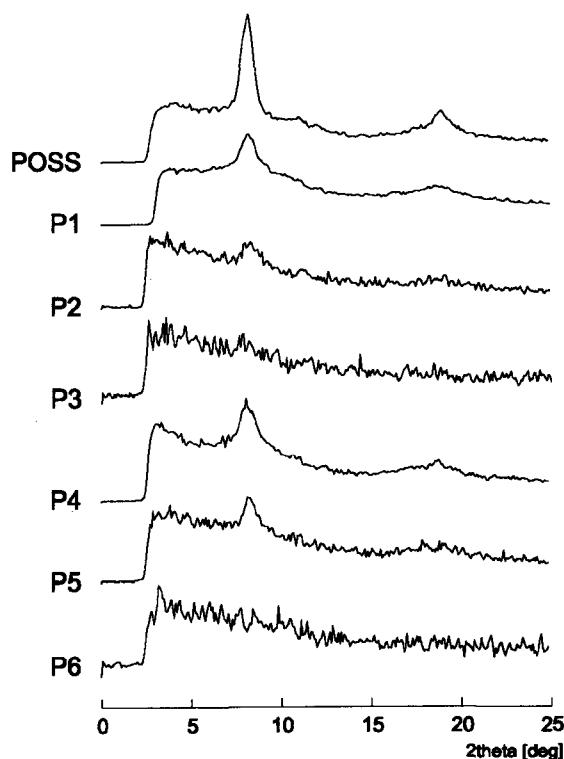


Figure 3. XRD patterns of P1-6.

【結論】

末端にカゴ状シルセスキオキサンを有するハイパーブランチポリシロキシシランを合成し、その諸物性について調べた。得られたポリマーは、出発原料であるハイパーブランチポリシロキシシランが液体であるにも関わらず、結晶性を示した。また、カゴ状シルセスキオキサンの含有量に比例して、高結晶性を示すことが分かった。ポリマーの DSC 測定を行った結果、いずれのポリマーにおいても融点に基づく発熱、吸熱ピークが観測された。融点の温度は、カゴ状シルセスキオキサンの含有量に比例して、上昇することが分かった。ポリマーの広角 X 線測定を行った結果、カゴ状シルセスキオキサンの結晶構造と同様の反射が観測された。

【参考文献】

- [1] 青井 啓悟, 柿本雅明, デンドリック高分子, エヌ・ティー・エス.
- [2] L. J. Mathias, T. W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4043 (1991).
- [3] S. Rubinsztajn, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **4**, (1994).
- [4] J. F. Miravet, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **31**, 3461 (1998).
- [5] R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski (Eds), *Silicon-containing Polymers*, Kluwer Academic Publishers (2000).