

Hydrosilylation Polymerization of Double-Decker-Shaped Silsesquioxane with Di-vinyl or Di-yne Derivatives

Yoshihito ISHIDA, Makoto SEINO, Teruaki HAYAKAWA, Ryohei KIKUCHI,
Masa-aki KAKIMOTO and Hisao OIKAWA.

[要旨]

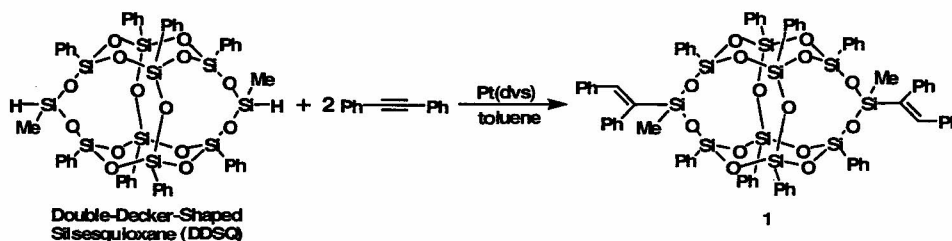
二官能性のカゴ型シルセスキオキサンとジビニルあるいはジアセチレン誘導体とのヒドロシリル化重合によって、カゴ型シルセスキオキサンを主鎖に有する直鎖状ポリマーを得た。得られたポリマーは数平均分子量が約 10,000 であり、高い熱安定性、良溶解性、低誘電性を示した。また、溶媒キャスト法により自己支持性を有する透明なフィルムの作製が可能であった。

[緒言]

カゴ型シルセスキオキサン(POSS)は、シロキサン結合によって構成されたカゴ型の化合物であり、熱安定性に優れ、分子内にナノオーダーの空孔を有していることなど、その特異な構造と性質に関心が寄せられている。近年では、POSS を構成単位とした有機-無機ハイブリッドポリマーに関する研究が盛んに行われており、低誘電性材料や気体透過性材料などへの応用が期待されている¹⁻³。しかしながら、一般的な POSS は八官能性を有しており、任意の官能基を選択的に変換することは困難である。そのため、POSS を用いたハイブリッド材料の殆どは、重合中に多官能性 POSS の架橋が進行し有機溶媒に不溶なポリマーとなる⁴。最近、不完全なカゴ型構造からなる POSS を前駆体とした二官能性 POSS(DDSQ)の合成が報告され、二官能性を用いた新たな機能性材料の開発が期待されている。そこで本研究では、POSS を主鎖に有し、かつ有機溶媒に可溶な明確な構造からなる直鎖状ポリマーの合成を目的として、DDSQ とジビニルあるいはジアセチレン誘導体とのヒドロシリル化重合を行い、得られたポリマーの性質を明らかにした。

[実験・結果および考察]

モデル反応 アセチレン誘導体を用いたヒドロシリル化重合では、反応により創出した二重結合に対してヒドロシリル基がさらなる付加反応を起こす可能性がある。そこで、重合に先立ち、DDSQ と二当量のジフェニルアセチレンとのモデル反応を行い、創出された二重結合に



Scheme 1. Model Reaction of DDSQ with Di-yne Derivatives

対する DDSQ の付加の有無を調べた(Scheme 1)。粗生成物の GPC クロマトグラムでは高分子量領域にわずかにピークが見られたため、分取 GPC により高分子領域を除くことによって精製を行った (Figure 1)。¹H NMR スペクトルでは、6.75-6.78 ppm にビニル基に基づくシグナルが見られた。また、MALDI-ToF MS スペクトルにおいて $m/z = 1532.1$ のピークが観測

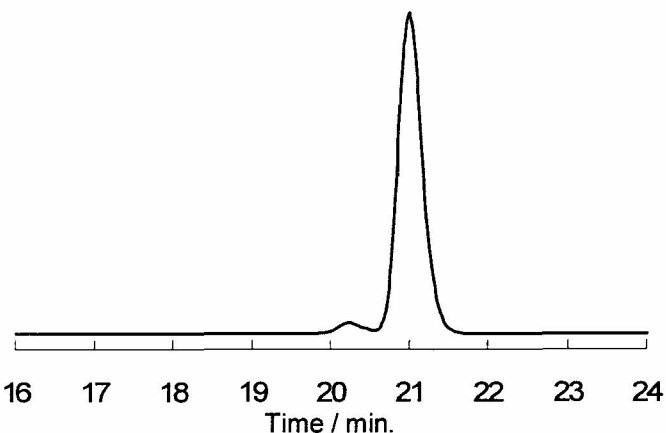
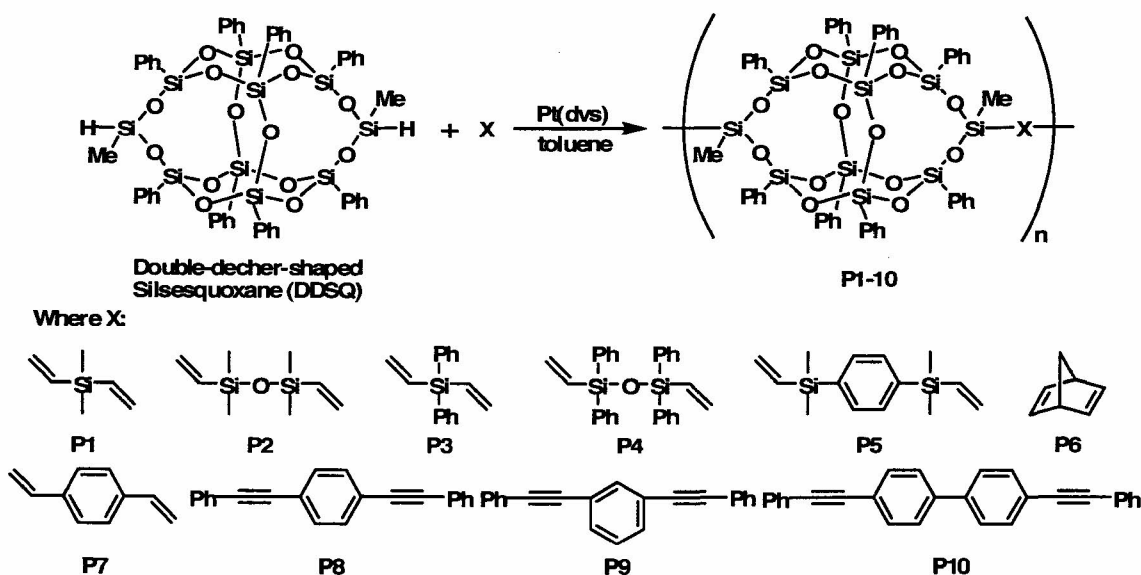


Figure 1. GPC chromatogram of crude product 1.

されたことから、このモデル反応においてカゴ型シルセスキオキサンにジフェニルアセチレン二分子が付加した化合物 1 ($[M + Na]^+ = 1532.2$) が主生成物であることが分かった。すなわち、この化合物の二重結合に対するヒドロシリル基のさらなる付加は殆ど起こらないことが分かった。これは二重結合周辺の嵩高いフェニル基により DDSQ の付加が抑制されたためであると考えられる。

ポリマー合成と構造解析 重合は二官能性のカゴ型シルセスキオキサンにジビニルあるいはジアセチレン誘導体を等量加え、カールステッド触媒存在下、トルエン溶媒中、100 °C で 24 時間攪拌することによって行った(Scheme 2)。精製は重合溶液をメタノール中に再沈殿することによって行った。P1-10 の構造解析は ¹H、¹³C、²⁹Si NMR、IR スペクトルにより行った。DDSQ、P1 および P8 の ¹H NMR スペクトルを Figure 2 に示した。P1-10 では、DDSQ のシリルヒドリド基に基づくシグナルの消失が見られた。また、P1-7 についてはメチレン基に帰属されるシグナル、および P8-10 ではビニル基に基づくシグナルが新たに観測された。これらのことから、ヒドロシリル化重合が進行したことが分かった。さらに、P8-10 では、主鎖



Scheme 2. Hydrosilylation Polymerization of DDSQ with Di-vinyl or Di-yne Derivatives

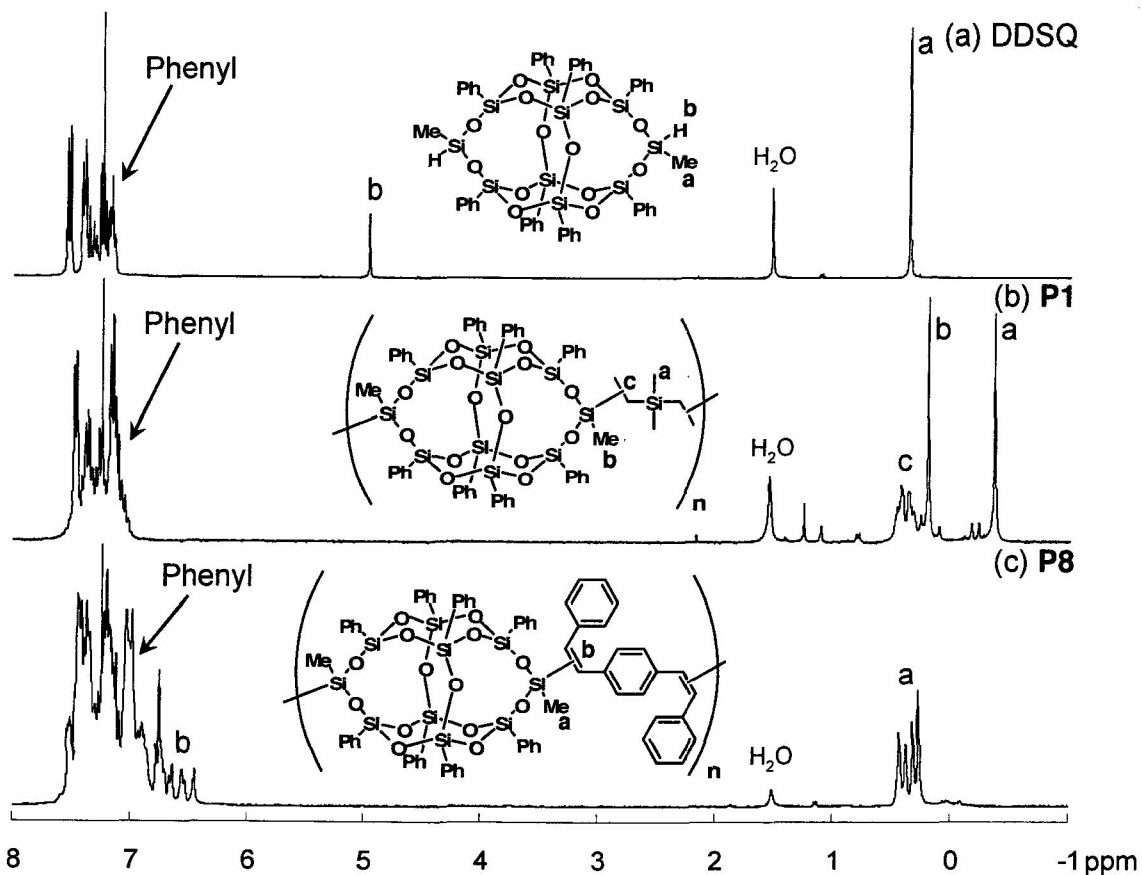


Figure 2. ¹H NMR spectra of DDSQ(a), P1(b) and P8(c).

の二重結合に DDSQ が付加することで創出されるメチレン基に基づくシグナルは見られなかった。モデル反応と同様に二重結合周辺の嵩高いフェニル基により、ポリマー中の二重結合に対するヒドロシリル基の付加反応は起こっていないことが分かった。

ポリマーの分子量に関する知見を得るために、GPC 測定を行った。Figure 3 に P1 および P8 の GPC クロマトグラムを、Table 1 にポリマーの分子量および分子量分布をそれぞれ示した。殆どすべてのポリマーが数平均分子量 10,000 を越えており、高分子

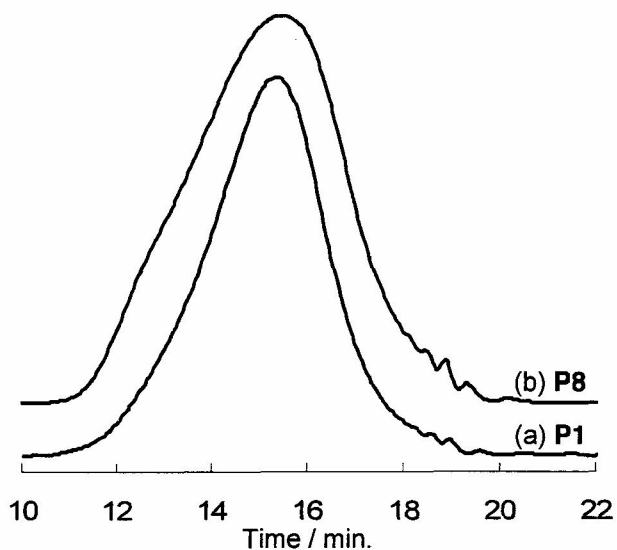


Figure 3. GPC chromatograms of P1(a) and P8.(b)

量体のポリマーが得られたことが分かった。また、P1-7 のクロマトグラムは対称性の良い単峰性のピークを示したが、P8-10 では高分子量側にわずかに肩が見られた。このことから、ビニル基に対する DDSQ の付加がごくわずかではあるが進行していることが示唆された。

ポリマーの熱的性質を調べるために、P1-10 の熱重量分析 (TGA) および示差走査熱量計 (DSC) 測定を行った。その結果を Table 1 に示した。いずれのポリマーも 500 °C 付近に熱分解温度を有していることが分かった。また、P6

以外にガラス転移点が見られ、P8-10 については、主鎖に二重結合を有しているために主鎖の剛直性が高く、P1-7 と比較して特に高いガラス転移温度を示した。

ポリマーの溶解性を調べるために、各種溶媒に対する定性的な溶解性試験を行った。その結果、いずれのポリマーも THF などのエーテル系溶媒、

CHCl₃ 等のハロゲン系溶媒に対して良い溶解性を示したが、MeOH などのプロトン性極性溶媒には不溶であった。また、溶媒キャスト法により自己支持性を有する透明なフィルムが得られた。さらに、スピンキャストフィルムの作製も可能であり、得られたフィルムは透明であった (Figure 4)。

さらに、スピンキャスト法により得たフィルムについて誘電率測定を行った。その結果、いずれのポリマーも誘電率が 2.5-2.7 を示し、ポリアミドなどのポリマーと比較して低い値を示した (Table 1)。これは、カゴ型シルセスキオキサンの高分子構造により、ポリマー中に分子レベルで多くの自由体積が存在するためであると考えられる。

[参考文献]

1. Leu, C.; Chang, Y.; Wei, K. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3721.
2. Lichtenhan, J. D.; Otonari, Y. A.; Carr, M. J. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8435.
3. Zheng, L.; Hong, S.; Cardoen, G.; Burgaz, E.; Gido, S. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 23.
4. Kobayashi, T.; Hayashi, T.; Tanaka, M. *Chem. Lett.*, **1998**, 763.

Table 1. Molecular Weights and Thermal Properties of Polymers

Polymer	Yield(%) ^a	M _n ^b	M _w /M _n ^b	T _d (°C) ^c	T _g (°C) ^d	ε ^e
P1	96	34,400	3.0	495	88	2.76
P2	92	12,600	2.7	464	79	2.73
P3	96	17,700	4.2	498	116	2.82
P4	93	7,600	2.8	425	98	2.69
P5	100	26,100	3.5	495	91	2.62
P6	94	11,600	2.4	477	-	2.47
P7	94	14,700	3.0	502	96	2.59
P8	97	29,100	4.1	518	152	2.65
P9	100	26,500	5.4	510	137	2.74
P10	97	25,700	5.1	474	184	2.57

^aIsolated by reprecipitation into MeOH. ^bDetermined by GPC with PS standard (THF). ^cTGA, 10 °C/min under N₂. ^dDSC, 10 °C/min under N₂. ^eDielectric constant 100 kHz measured from capacitance.

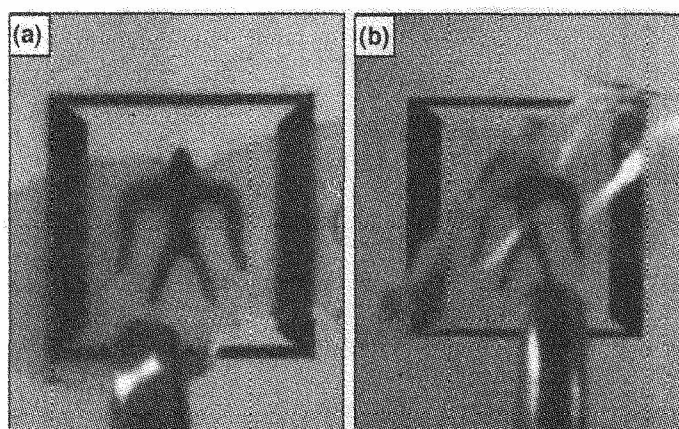


Figure 4. Photo image of cast film of P1(a) and P8(b) (solvent cast from CHCl₃, thickness: 100 μm).