

氏 名	李 應 瓚
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 160 号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	Formation Mechanism and Structure of Poly(organosilsesquioxane)s
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 村 良 晴 教 授 北 尾 敏 男 教 授 板 谷 明

論 文 内 容 の 要 旨

シリコンラダーポリマーは、主鎖にシロキサン結合を持ち、剛直な梯子状構造を有するため、有機溶媒に可溶でかつ優れた耐熱性を示すポリマーである。その研究の歴史は古く、過去に種々の合成・構造研究が行われてきたが、構造制御が十分ではなく実用化が阻まれてきた。シリコンラダーポリマーは、主としてトリハロシランやトリアルコキシシランの加水分解重合によって合成されるが、その加水分解、縮合の過程は複雑でほとんど明らかにされてこなかった。本研究では、トリクロロフェニルシラン (TCP) を原料に用いて加水分解条件を探索して様々な分子量の加水分解物を得、その構造解析を行うとともに、アルカリ触媒による縮合条件の探索、さらには、加水分解物と生成ポリマーの構造相関の検討など、詳細な研究を行った。本論文はその結果をまとめたものであり、研究の位置づけを述べた序章と 3 章よりなっている。

第 1 章では、TCP の加水分解重合に再検討を加え、種々の分子量を有する加水分解物の単離法を提案するとともに、それらのアルカリ触媒による脱水縮合について述べている。すなわち、トルエン/水系で TCP の加水分解を行い、加水分解物の分子量に及ぼす TCP 濃度、トルエン/水の比率、反応温度の影響について検討を行った。従来法では、加水分解後、トルエン層から加水分解物を得ていたが、低分子量の加水分解物はその分子内のシラノール基と水との水素結合による相互作用が大きいことから水に可溶であることを見出し、平均分子量 $M_n = 170 - 530$ の加水分解物を水層から単離することに成功した。特に、 $M_n = 170$ の加水分解物は主として目的とするフェニルシラントリオール (PST) を含んでいることが明らかになった。そして、これらの低分子量加水分解物に 0.1wt% の KOH を加えて、トルエン中、縮合水を反応系から除去しながら 16h 環流して目的のラダーポリマー、ポリフェニルシルセスキオキサン (PPQS) を合成したところ、加水分解物の分子量が小さいほど、分子量分布が狭くて高分子量の PPQS が得られることを認めた。そして、脱水縮合過程においては、反応系中のシラノール基と KOH の反応で生じた成長末端が PST およびそのダイマー、トリマーを攻撃し、逐次的に還元を伴いながら、ラダー構造を形成し鎖延長していくという機構を提案した。

第 2 章では、不安定な PST 加水分解物及びその縮合物の構造を明らかにするために、分子内のシラノール基をトリメチルクロロシラン (TMC) で封止し、 ^{29}Si および ^1H NMR で構造解析を行った。その結果、低分子量の加水分解物は少数の Me_3Si シグナルしか示さないのに対して、高分子量体は複雑なシグナルを示すことを認め、後者がランダムな結合構造をとっていることを明らかにした。また、それらの重縮合物においても、低分子量加水分解物から得られる高分子量 PPQS ほど同シグナルが単純でその強度も小さくなることから、低分子量加水分解物から得た PPQS は、構造欠陥が少なく規則性の高い梯子構造を

有することを明らかにした。また、PPQSのX線回折の結果、低分子量加水分解物から合成したものは、シャープな反射を示し、結晶性に優れていることを認めた。

第3章では、低分子量 ($M_n = 170$) のTCP加水分解物を弱アルカリ触媒 (NaHSO_4) を用いて低温で反応させてオリゴマー化を行った。生成オリゴマーはクロロホルムから再結晶が可能であり、その構造解析の結果、この結晶が環状4量体、tetracyclo(phenylsilsesquioxane) (T4) であることを認めた。さらに、この結晶オリゴマーにTMCを反応させて、シラノール基の封止を行い、封止物の構造解析からT4骨格の形成を証明した。そして、この環状4量体の脱水縮合について検討を行った結果、重合速度が第1章の加水分解物の直接縮合より遅く、生成ポリマーの構造規則性にも若干の違いがあることを認めた。従って、後者では、環状4量体を経由する機構の他に、直接ラダー構造を形成しながら重合が進行する反応経路が存在することが支持された。

以上の結果より、低分子量のTCP加水分解物を縮合することにより、PPQSの分子量だけでなくラダー構造の規則性も上昇できることを明らかにするとともに、ラダーポリマーの生成機構についても新しい提案を行っている。

論文審査の結果の要旨

無機物的性質の強いシリコンラダーポリマー及びその複合体は構造、物性の両面から関心を集めてきたが、その構造制御が困難であるため、実用化の障害となってきた。申請者は、トリクロロフェニルシラン (TCP) を原料に用いて加水分解条件を探索し、種々の分子量を有する加水分解物を得るとともに、その構造制御にも成功した。特に、低分子量の加水分解物が水溶性で水層から単離できること、また水層から得られた $M_n = 170$ の加水分解物が主としてフェニルシラントリオール (PST) からなることを明らかにした。そして、この低分子量加水分解物のアルカリ触媒による縮合により、高分子量で高結晶性を有するラダーポリマーPPQSが得られることをも明らかにした。また、同じ低分子量加水分解物からラダー構造の基本構成単位となる環状4量体を得ることに成功し、その縮合挙動より、PPQSの生成機構についても重要な知見を得た。このように、申請者は、シリコンラダーポリマーの合成法を確立すると共に、従来不可能といわれてきた構造制御に成功した。この成功は、無機高分子化学の分野に大きな貢献を果たすだけでなく、同ポリマーの機能化による実用化への道を切り拓くものと考えられ、高く評価される。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする次の3報にまとめられており、1報は投稿中である。以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。

公表論文：

- (1) A New Formation Process of Poly(phenylsilsesquioxane) in the Hydrolytic Polycondensation of Trichloro- phenylsilane. Isolation of Low Molecular Weight Hydrolysates to Form High Molecular Weight Polymers at Mild Reaction Conditions: E. C. Lee and Y. Kimura; Polymer Journal, 29, 678-684 (1997).
- (2) Structure Regularity of Poly(phenylsilsesquioxane) Prepared from the Low Molecular Weight Hydrolysates of Trichlorophenylsilane: E. C. Lee and Y. Kimura; Polymer Journal, 30, 234-242 (1998).
- (3) Synthesis and Polycondensation of a Cyclic Oligo(phenylsilsesquioxane): E. C. Lee and Y. Kimura; Polymer Journal, 30 (9), 730-735 (1998).