<総 説>

(受理: 平成 28 年 8 月 5 日)

構造制御された可溶性シルセスキオキサンポリマー Soluble Silsesquioxane Polymers with Controlled Structures

金子 芳郎*
Yoshiro KANEKO

1. はじめに

接着・粘着剤は、その固化方法によって乾燥固化型、化学反応型、熱溶融型、感圧型等に分類されるが、これらのいずれのタイプにおいても有機高分子は適用可能であり、その意味で有機高分子は接着・粘着剤に適している材料であると言える。一方で、無機系の接着剤もセメントや水ガラス等は実用的に利用されており、これらの無機系接着剤は無機材料の特徴である耐熱性や耐久性、さらに無機物同士の接着性に優れる等有機高分子系接着剤にはない機能を有する。しかし、通常の無機材料は溶解性や分散性が悪く(再溶解や再分散が困難なものが多く)、また融点も非常に高いため、無機系接着剤は有機高分子系接着剤に比べるとその種類が限定される。このことから新たな無機材料(無機高分子)の探索は、新規無機系接着剤の開発において重要であると考えられる。

一方で近年、無機骨格材料であるシルセスキオキサン(Silsesquioxane: SQ)が基礎および応用研究の両分野で注目されている。SQとは三官能性のアルコキシシランやクロロシラン等の加水分解とその後に続く縮合反応によって得られる化合物の総称であり(図1)、シロキサン(Si-O-Si)結合由来の熱的・力学的・化学的安定性を有することに加えて、有機置換基の存在により有機物(ポリマー等)との相溶性や接着性に優れるものもあり、幅広い分野で研究展開されている^{1,2)}。かご(ケージ)型、不完全かご型、ダブルデッカー型、ラダー(はしご)型、ランダム型等、様々な構造のSQが存在することも、これらの化合物群が多く分野で注目される理由の1つであろう(図1)。しかし、研究の中心はかご型の可溶性オリゴSQ(POSS:

図1 シルセスキオキサン(SQ)の合成と主な構造

金子 芳郎

鹿児島大学学術研究院理工学域工学系 准教授

略歴: 2001年: 山形大学大学院理工学研究科博士後期課程修了, 博士(工学)の学位取得
2001年: 山形大学工学部機能高分子工学科 教務補佐員
2002年: 物質・材料研究機構 外来研究員(JST重点研究支援協力員)
2004年: 鹿児島大学大学院理工学研究科 助手
2007年: 鹿児島大学大学院理工学研究科 助教
2010年: 鹿児島大学大学院理工学研究科 准教授
2015年: 鹿児島大学学術研究院理工学域工学系 准教授
現在に至る

趣味: 温泉, ドライブ, トレッキング, お酒

* 鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系

鹿児島市郡元 1-21-40 ☎ 890-0065

Research Field in Engineering, Science and Engineering Area,
Research and Education Assembly, Kagoshima University
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

polyhedral oligomeric silsesquioxane の略称) やランダム型の不溶性ポリ SQ であり³⁾, ラダー型のような規則的な分子構造をもつ可溶性ポリ SQ の合成に関する研究例は少ない。高分子量の可溶性ポリ SQ の合成が難しいのは, 原料として三官能性のシラン化合物が用いられるためである。これらのシラン化合物の加水分解/重縮合反応によってポリ SQ は合成されるが, 三官能性モノマーであるため通常は三次元方向に分子鎖が生長した不溶性のネットワークポリマー (ランダム型ポリ SQ) が形成される。ラダー構造のように 1 次元方向に分子鎖を生長させるためには何らかの駆動力が必要であり, そのための側鎖置換基は芳香族系に限られていた^{4~8)}。このような背景より, SQ 成分含有ポリマーとしては, POSS が側鎖^{9~14)} や主鎖^{15~22)} に含まれるポリマーが, これまでに基礎と応用の両分野で広く研究されている。しかし, これらの POSS 含有ポリマーは通常多段階の反応を必要とし, 汎用性において課題が残る。

本稿では, 接着・粘着剤としての性能・機能についての検討までには至っていないが, そのポテンシャルを有すると思われる構造制御された可溶性 SQ ポリマーやオリゴマーの簡便な合成, 構造解析, 物性について紹介する。

2. 可溶性ラダー状ポリシルセスキオキサンの合成

2.1 側鎖にアンモニウム基をもつラダー状ポリシルセスキオキサンの合成

筆者らは, 原料 (モノマー) である 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) に塩酸 (HCl) 等の強酸水溶液を過剰量 (HCl/APTMS (mol/mol) = 1.5 以上) 加えて室温で攪拌し, その後開放系で加熱して溶媒 (HCl 水溶液) を蒸発させることで加水分解/重縮合反応 (いわ

ゆるゾル-ゲル反応) を行ったところ, 固体状態ではヘキサゴナル積層体を形成するアンモニウム側鎖置換基含有の水溶性ロッド状/ラダー状ポリ SQ (PSQ-NH₃Cl) が得られることを見出した (図 2a)^{23~31)}。重縮合反応が進行しシロキサン骨格が形成されたことを, IR (Si-O-Si 結合由来の吸収ピークの存在), ²⁹Si NMR (T³ ピークの積分比が 90% 以上 (図 3a)) および分子量測定 (静的光散乱測定による Zimm プロット法: 重量平均分子量 $M_w = 1.0 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^4$) により確認した。

PSQ-NH₃Cl は比較的高い分子量であるにもかかわらず可溶性であったため, ラダー構造のような 1 次元構造体である可能性が高い。Brown らの報告以来⁴⁾, IR スペクトルで 1100 cm⁻¹ よりも高波数側と低波数側に見られる Si-O-Si 結合由来の 2 本の吸収ピークの存在や, Mark-Houwink の式から剛直性鎖かどうかの議論によって, ポリ SQ のラダー構造の形成が議論されてきた。しかし, これらは直接的なラダー構造のための証拠とは言えず, 未だにポリ SQ のラダー構造を証明する分析法については確立されていない。一方で, ラダー状ポリ SQ は以下の性質を全て満たす: ①溶媒に可溶である, ②高分子量体である, ③一次元構造体である, ④一次元構造体の直径が数 nm 程度である, ⑤²⁹Si NMR スペクトルにおいて T³ ピークの割合が高い。このことから筆者らは, これらの 5 つの条件を同時に満たすポリ SQ が得られれば図 4 に示す構造体ではないことを証明でき, 消去法ではあるがラダー状構造を形成していると見なして良いのではないかと提唱している^{26~31)}。

実際に PSQ-NH₃Cl の構造について検討したところ, ①水に可溶で, ② M_w は 1 万以上 (重合度 DP は約 70 以上) であり, 図 3b に示す XRD パターンより③ヘキサゴ

図 2 ヘキサゴナル相に積層する可溶性ロッド状/ラダー状ポリ SQ: (a) PSQ-NH₃Cl, (b) PSQ-COONa, (c) PSQ-SO₃H の合成

図3 PSQ-NH₃Cl の (a) ²⁹Si NMR スペクトルと (b) XRD パターン

図4 ポリ SQ のラダー状構造を証明するための必要条件

ナル相の形成を表す d 値の比が $1:1/\sqrt{3}:1/2$ である 3 本の回折ピークが観測され (これは、比較的高いアスペクト比を有する一次元ロッド状構造体の形成を示す), ④これらの回折ピークの d 値より算出されたロッドの直径 (分子の幅) は 2 nm 以下であった。さらに⑤²⁹Si NMR スペクトルより T³ ピークの積分比が 93% であり (図 3a), 図 4 中の①~⑤の条件を全て満たしていた^{26~31)}。すなわち、分子の幅が 2 nm 以下の限られた空間の中で、DP が 70 以上のポリ SQ が高い割合で T³ 構造を有していることを考えると、PSQ-NH₃Cl はシロキサン結合からなる 8 員環が一次元方向につながったラダー状構造を有していると考えするのが妥当であろう (ただし、ポリマーの両末端以外に全くシラノール基のない“完全な”ラダー構造である確証はない)。

通常、三官能性シラン化合物の加水分解/縮合反応を行うと、不規則な 3 次元ネットワーク構造体 (ランダム構造体) を形成し不溶性の材料となりやすい。しかし、本手法

ではモノマー中のアミノ基と触媒の強酸から形成される塩 (イオン対) の働きにより、ランダム型のポリ SQ の生成を抑制したと考えている。このことは、アンモニア (NH₃) 水溶液を触媒に用いた APTMS の加水分解/縮合反応では、不溶性のランダム型ポリ SQ が形成されたことから支持される。同様な構造の水溶性ポリ SQ は、3-(2-アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン (AEAPTMS) のような他のアミノ基含有有機トリアルコキシシランからも同様の反応により合成可能であった³²⁾。また、対イオンが塩化物イオンである PSQ-NH₃Cl は水溶性であるが、これをオクタン酸等の長鎖アルキルカルボン酸に置換 (イオン交換) するとエタノール等のアルコール類にも可溶性ポリ SQ が得られる²³⁾。

2.2 側鎖にアニオン性置換基をもつラダー状ポリシルセスキオキサンの合成

本項では、側鎖置換基と対イオンの電荷の組み合わせが

PSQ-NH₃Cl とは逆であるアニオン性置換基含有ラダー状ポリ SQ の合成について説明する。

筆者らは、加水分解によりカルボキシル基に変換可能なシアノ基含有の有機トリアルコキシシラン (2-シアノエチルトリエトキシシラン: CETES) を原料に用いて、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中での加水分解/縮合反応を行ったところ、カルボキシレート基含有ロッド状/ラダー状ポリ SQ (PSQ-COONa) が得られることを見出した (図 2b)³³⁾。M_w は 2.7×10³ であり前述の PSQ-NH₃Cl よりも低い値であったが、XRD パターンからは *d* 値の比が 1:1/√3:1/2 である 3 本の回折ピークが観測され、ヘキサゴナル相を形成するようなロッド状構造体であることが分かり、²⁹Si NMR スペクトルからは比較的高い割合の T³ ピークが見られたことより、ラダー状構造の形成が示唆された。

さらに、酸化反応によりスルホ基 (スルホネート基) に変換可能なメルカプト基を有する有機トリアルコキシシラン (3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン: MPTMS) を、過酸化水素水と NaOH からなる混合水溶液中で反応 (メルカプト基の酸化反応およびトリメトキシシリル基の加水分解/縮合反応) したところ、ヘキサゴナル積層構造を有する可溶性のスルホ基含有ロッド状/ラダー状ポリ SQ (PSQ-SO₃H) が得られた (図 2c)³⁴⁾。²⁹Si NMR スペクトルより T³ ピークが主に観測され (積分比 84%), M_w は 6.8×10³ と見積もられた。また、XRD パターンより *d* 値の比が 1:1/√3:1/2 である 3 本の回折ピークが観測され、ヘキサゴナル相を形成していたことから、比較的高いアスペクト比を有する一次元構造体であることが示唆され、回折ピークの *d* 値より算出されたロッドの直径 (分子の幅) は 2 nm 以下であることが分かった。以上の結果より、前述の PSQ-NH₃Cl 等と同様に PSQ-SO₃H も図 4 に示す 5 つ

の条件を満たしており、ラダー状構造の形成が示唆された。

ナフィオンに代表されるように、スルホ基含有ポリマーは固体高分子形燃料電池 (PEFC) の固体電解質 (プロトン伝導体) として期待されている材料であるが、ナフィオンは 100℃付近にガラス転移点が存在するため、この温度以上では作動できない。このことから、熱的物性に優れるスルホ基含有無機ポリマーの開発が期待されており、PSQ-SO₃H はその候補と考えられる。そこで、PSQ-SO₃H の加湿条件下でのプロトン伝導度を測定したところ、>10⁻² S cm⁻¹ (80℃, 30~90%RH) であり比較的高い値であった。

2.3 側鎖に様々な疎水基をもつラダー状ポリシルセスキオキサンの合成

前述の PSQ-NH₃Cl の側鎖にはアンモニウム基 (アミノ基) が存在するため、カルボン酸塩化物やカルボン酸無水物と容易に反応でき、アミド結合やイミド結合を介して種々の置換基を側鎖へ簡便に導入することが可能である。そこで本項では、PSQ-NH₃Cl への様々な疎水性置換基の共有結合による導入と、得られたポリ SQ の熱物性について紹介する。

疎水性カルボン酸塩化物として、ベンゾイルクロリド (PhCOCl), シクロヘキサンカルボニルクロリド (CyC₆COCl), ヘプタノイルクロリド (C₇COCl), ドデカノイルクロリド (C₁₂COCl) を用いて、トリエチルアミン存在下 DMF と水の混合溶媒中で PSQ-NH₃Cl と反応させることで、アミド結合を介して側鎖に疎水基をもつポリ SQ (PSQ-Ph, PSQ-CyC₆, PSQ-C₇, PSQ-C₁₂) を合成した (図 5a~d)³⁵⁾。一方、疎水性カルボン酸無水物としてフタル酸無水物を用いて、トリエチルアミン存在下 DMSO と水の混合溶媒中で PSQ-NH₃Cl と反応させることでフタルアミド

図 5 側鎖に疎水性置換基を有する可溶性ポリ SQ: (a) PSQ-Ph, (b) PSQ-CyC₆, (c) PSQ-C₆, (d) PSQ-C₁₁, (e) PSQ-PA, (f) PSQ-PI の合成

表 1 ポリ SQ の溶解性, 分子量, 分子量分布, 熱分解温度

ポリ SQ	溶解性 ^{a)}										$M_w^{b)}$ ($\times 10^4$)	$M_w/M_n^{b)}$	$T_{d5}^{d)}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{d10}^{d)}$ ($^{\circ}\text{C}$)
	水	DMSO	DMF	MeOH	EtOH	アセトン	酢酸 エチル	クロロ ホルム	トル エン	ヘキ サン				
PSQ-NH ₃ Cl	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	1.2 ^{c)}	—	316	343
PSQ-Ph	×	×	—	×	×	×	○	○	×	×	4.2	2.74	391	425
PSQ-CyC ₆	×	×	—	×	○	×	×	○	×	×	1.9	1.67	321	386
PSQ-C ₆	×	×	—	×	○	×	×	○	○	×	6.2	1.65	389	408
PSQ-C ₁₁	×	×	—	×	×	×	×	○	○	×	6.5	1.91	342	392
PSQ-PA	×	○	○	×	—	×	—	×	×	×	—	—	—	—
PSQ-PI	×	○	○	×	—	×	—	○	×	×	2.9	3.19	394	438

a) ○: 可溶, ×: 不溶

b) GPC測定により算出(溶離液: クロロホルム, スタンダード: ポリスチレン)

c) 静的光散乱測定(Zimmプロット法)により算出(溶媒: 水)

d) TG測定により算出(窒素気流下)

ク酸含有ポリ SQ (PSQ-PA) を合成し (図 5e), PSQ-PA を DMF 中で還流撹拌することでフタルイミド基含有ポリ SQ (PSQ-PI) を得た (図 5f)³⁶⁾。

これらのポリ SQ は種々の有機溶媒に可溶であり, また GPC 測定により算出された M_w は比較的高く (表 1), いずれも成膜性のあるポリマーであった。一方, TG 測定 (窒素気流下) により熱分解温度を求めたところ, 特に PSQ-Ph, PSQ-C₆ および PSQ-PI の 10% 重量減少温度 (T_{d10}) においては 400 $^{\circ}\text{C}$ を越え (表 1), 非常に高い熱安定性を示すことが分かった。

3. 超強酸触媒によるイオン性かご型オリゴシルセスキオキサン (POSS) 誘導体の合成

3.1 側鎖にアンモニウム基をもつ POSS の簡易合成

POSS は構造が規制されたシロキサン結合骨格をもつ直径が約 2 nm 以下の粒子であり, 様々な媒体に対して分散性に優れる化合物である。これまでに様々な種類の POSS が合成されており³⁷⁾, ハイブリッドの分野を中心に広く利用が検討されている。一方で, 代表的な反応性基含有 POSS として 3-アミノプロピル基含有 POSS (AP-POSS) が知られる。AP-POSS は APTMS 等の 3-アミノプロピルトリアルコキシシランの加水分解/縮合反応により得られるが, 通常は重合 (多分子間での反応) を抑制するために希薄溶液中, 穏やかな条件下で反応し, 徐々に析出してくる沈殿物を回収する手法で合成されている³⁸⁾。そのため, 一般に AP-POSS の合成には長時間の反応が必要であるにもかかわらず, 比較的低い収率となってしまう。

筆者らは, 前述の PSQ-NH₃Cl 合成のための原料である APTMS の加水分解/縮合反応において, 触媒を強酸の HCl ($pK_a = -3.7$) 水溶液から超強酸のトリフルオロメタンスルホン酸 (HOTf, $pK_a = -13$) 水溶液に代えて, PSQ-NH₃Cl 合成の場合と同様に開放系で加熱し溶媒を蒸発させることで加水分解/縮合反応を行ったところ, AP-

POSS (8 量体 (T_8) が主生成物でわずかに 10 量体 (T_{10}) も含む) が簡便に合成できることを見出した (図 6a)³⁹⁾。生成物の収率は 93% であり, これまでに報告されている AP-POSS の合成における収率と比較して向上した。さらに全体の反応時間は 5~6 時間程度であり従来法と比較して飛躍的に短くなった。一方, AEAPTMS を用いた同様の反応からも POSS (AEAP-POSS) が高収率・短時間で得られることを見出しており (図 6b)⁴⁰⁾, 原料中のアミノ基と触媒の超強酸から形成される塩 (イオン対) が POSS 形成のための重要因子であることが分かった。

以上の結果より, 開放系で加熱し溶媒を蒸発させて縮合反応を促進させる筆者らの手法において, HOTf のような超強酸の水溶液を触媒に用いるとゲル化やポリマー化は全く起こらず POSS が形成され, HCl のような強酸水溶液を触媒に用いた場合にはロッド状/ラダー状のポリ SQ が得られることが分かった。そこで, 他の触媒についても検討を行ったところ, 強酸である硝酸 ($pK_a = -1.8$) やトリフルオロ酢酸 ($pK_a = 0.3$) の水溶液から得られた生成物の XRD パターンからは, PSQ-NH₃Cl と同様なヘキサゴナル積層構造を表す回折ピークが観測されラダー状ポリ SQ の形成が示唆された。一方, NH₃ ($pK_a = 9.3$) 水溶液中での APTMS の加水分解/縮合反応からは, 前述のように不溶性のランダム型ポリ SQ が得られた。すなわち, 用いる触媒の種類 (pK_a) により, かご型のオリゴマー (0 次元構造体), ラダー状のポリマー (1 次元構造体) およびランダム型のポリマー (3 次元構造体) を作り分けることができることを明らかにした^{26~31)}。

一方で, 対称構造体である POSS は結晶性が高いため粉末状のものが多く, POSS 単独で光学的に透明な膜を作製することは困難である。最近中らは, POSS の結晶化を抑制する手法として, POSS ユニットが連結したダンベル型やスター型の POSS 誘導体を合成し, POSS の対称性を低下させることで光学的に透明な膜を形成する手法を

図6 アンモニウム基含有 POSS 誘導体：(a) AP-POSS, (b) AEAP-POSS, (c) Low-C POSS, (d) POSS Polymer の合成

報告している^{41, 42)}。

一方筆者らは、2種類のアミノ基含有有機トリアルコキシシラン (APTMS と AEAPTMS) の混合物を原料に、HOTf の水溶液を触媒に用いた加水分解/縮合反応を行ったところ、透明な膜が形成可能な低結晶性 POSS (Low-C POSS) が得られることを見出した (図 6c)⁴⁰⁾。前述の POSS と同様に主生成物は T₈ で、T₁₀ もわずかに含まれる混合物であったが、ポリマー化されたものは全く含まれていなかった。Low-C POSS を水に溶解してガラス基板上に塗布し乾燥したところ、無色透明な膜が得られることを UV-Vis 測定および目視観察により確認した。この膜の XRD パターンからは、回折ピークがほとんど見られなかったため、POSS の結晶化が抑制されたことが分かった。一方、それぞれ単独の側鎖置換基をもつ POSS (AP-POSS および AEAP-POSS) や、これらを水に溶解した後乾燥して得られた混合物の XRD パターンからはシャープな回折ピークが観測され、白濁した膜が得られた。Low-C POSS が低結晶性である理由として、2種の置換基が POSS の側鎖にランダムに配置していることにより、分子の対称性が低下したためと考えている。すなわち、Low-C POSS の膜中には可視光が散乱するような大きさの結晶ドメインがほとんど存在しないことから透明な膜になったと推察している。

3.2 POSS 連結型可溶性ポリマーの簡易合成

POSS を材料応用する手法の 1 つとして、POSS のポリマー化がこれまでに検討されている。可溶性の POSS 含有ポリマーは大きく 2 種類に分類され、1 つ目は有機ポリ

マーの側鎖に POSS がグラフトした化合物である^{9~14)}。このポリマーを合成するためには、まずシラノール基を有する不完全 POSS に重合基含有シランカップリング剤を含め込み、得られる POSS 誘導体を重合することで行う。2 つ目は POSS がポリマー主鎖に含まれる化合物である。このポリマーの代表的な合成法として、シラノール基を含むダブルデッカー型 SQ に反応性置換基含有シランカップリング剤を導入し、これを二官能性モノマーとして用いて重合する手法が知られる^{16~19)}。また最近中からは、不完全 POSS にアミノプロピル基やビニル基等の反応性基含有シランカップリング剤を導入し、導入された箇所の反対側 (対角線上) の Si に隣接しているシロキサン結合のみを選択的に加水分解して不完全 POSS を形成し、再び反応性基含有シランカップリング剤を導入することで二官能性モノマーを合成する手法を報告している^{20~22)}。これらのモノマーの重合によっても POSS がポリマー主鎖に含まれる化合物が得られる。これらの POSS 含有ポリマーは、特に熱物性において優れた特性を示す。一方で、これらの POSS 含有ポリマーを得るためには、不完全 POSS やダブルデッカー型 SQ の合成まで含めると、多段階の反応や煩雑な精製過程を必要とし、汎用的な利用を考えるとこれらポリマーの簡便な合成手法の開拓が望まれる。

前述のように、筆者らは HOTf 水溶液を触媒に用いて APTMS や AEAPTMS、さらにこれらの混合物の加水分解/縮合反応により、アンモニウム基含有 POSS を高収率・短時間で簡便に合成できることを見出している。そこで、POSS の原料となる AEAPTMS と架橋型有機アルコキシシラン (例えば、ビス [3-(トリメトキシシリル)プロピ

ル] アミン (BTMSPA)) の混合物の HOTf 水溶液中での加水分解/縮合反応を検討したところ, POSS が連結した水溶性ポリマー (POSS Polymer) を一段階で合成できることを見出した (図 6d)⁴³⁾。

生成物の ^{29}Si NMR スペクトルからは T^3 構造由来の 2 本のピーク (-66.9 および -68.9 ppm) のみが観測され, T^2 構造由来のピークが見られずシラノール基が存在しないことが確認され, POSS ユニットだけで構成されたポリマーの形成が示唆された。また, これら 2 本のピークの積分比から T_8 ユニットの POSS 構造が主成分であることが分かった。溶離液としてクロロホルムを使用した GPC 測定により分子量を算出するために, ドデカノイルクロリドとの反応により生成物の疎水化を行った。この生成物の GPC 測定より POSS が平均 10 個程度連結したポリマーであることが分かり ($M_w = 3.2 \times 10^4$), また疎水化する前のポリマーの水溶液をガラス基板上で乾燥したところ透明な膜を形成し, さらに XRD 測定からは非晶質な材料であることが明らかとなった。一方, POSS Polymer の熱分解温度 (T_{ds}) は 351°C であり熱安定性に優れた材料であることが分かった。

3.3 POSS 構造を含むイオン液体の合成

イオン液体は多分野への応用の可能性から多くの関心を集めている。しかし, シロキサン結合等の無機成分を含むイオン液体の報告例は少ない。このような無機成分をより多く含むイオン液体は耐熱性や難燃性の向上が予想され, より安全な電解質やグリーン溶媒等への利用が期待される。このような背景より, 無機骨格材料である POSS を含むイオン液体の合成が中條・田中らによって初めて報告された⁴⁴⁾。この POSS は側鎖にカルボキシレートアニ

オン, 対イオンにイミダゾリウムカチオンを有し, 室温付近に融点 (T_m) を持つイオン液体の性質を示すことが見出されている。

一方で筆者らは, トリメチル [3-(トリエトキシシリル)プロピル] アンモニウムクロリド (TTACl) や 1-メチル-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル] イミダゾリウムクロリド (MTICl) を原料として用い, 触媒に超強酸のビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (HNTf_2) を用いた加水分解/縮合反応を水中で行ったところ, 偶然にも約 40°C および 0°C で流動性を示す非晶質なランダム型オリゴ SQ 構造を有するイオン液体 (Am-Random-SQ-IL および Im-Random-SQ-IL) が得られることを見出している^{45, 46)}。一方, 反応溶媒を水のみから水/メタノール混合溶媒に代えて同様の反応を行うと, 結晶性の POSS (Am-Cage-SQ-IL および Im-Cage-SQ-IL) がそれぞれ簡便に得られることも見出している (図 7a, b)^{45, 46)}。しかし, これらの結晶性 POSS は T_m (172°C および 105°C) 程度まで加熱しないと流動性を示さず, 比較的高い流動温度が様々な応用における課題であった。

そこで前述の 2 種の側鎖置換基を有する低結晶性 POSS の合成手法 (図 6c)⁴⁰⁾ に着目し, TTACl と MTICl からなる混合物の HNTf_2 を触媒に用いた加水分解/縮合反応を水/メタノール混合溶媒中で行ったところ, 2 種の側鎖置換基を有する室温イオン液体の性質を示す POSS (Amim-Cage-SQ-IL) が得られることを見出した (図 7c)⁴⁷⁾。 ^{29}Si NMR スペクトルからは T^3 構造由来のピークのみが観測され, ピークの積分比より T_8 が主生成物であることが確認された。DSC 測定より -13°C にガラス転移点 (T_g) 由来のベースラインシフトが観測され, T_m 由来のピークは観測されなかった。また流動温度を目視で確認したとこ

図 7 (a) 四級アンモニウム塩含有 POSS: Am-Cage-SQ およびイオン液体の性質を示す POSS: (b) Im-Cage-SQ-IL, (c) Amim-Cage-SQ-IL の合成

ろ、30℃以上で明らかに流動性を示したことより、室温イオン液体であることが分かった。すなわち、Amim-Cage-SQ-IL は 2 種の側鎖置換基が POSS の側鎖にランダムに配置したことで分子の対称性が低下し、結晶化が抑制され T_m が消失し、その結果室温付近で流動性を示したと考えている。

4. おわりに

本研究では、反応中にイオンを形成する置換基をもつ有機トリアルコキシシランを用いて加水分解/縮合反応を行うことにより、ラダー状ポリ SQ や POSS 誘導体のような構造制御された可溶性 SQ を比較的簡便に高収率で得られることを見出してきた。本稿で紹介したこれらの可溶性 SQ には、成膜性や粘性を示すものもあり、耐熱性や耐久性等に優れた接着・粘着剤として今後の応用が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、共同研究者として御尽力いただいた、井伊伸夫博士（物質・材料研究機構）、敷中一洋博士（東京農工大学）、大下浄治教授（広島大学）、水雲智信博士（広島大学、現サムスン）、杉岡卓央氏（日本触媒）、住田康隆氏（日本触媒）および本研究に携わった研究室の学生・卒業生・修了生に厚く御礼申し上げる。また本研究の一部は、科研費挑戦的萌芽研究（No. 15K13711）の助成により行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) 伊藤真樹監修, “シルセスキオキサン材料の最新技術と応用”, シーエムシー (2013).
- 2) 金子芳郎, 化学と工業, **65**, 694 (2012).
- 3) D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider and K. Rahimian, *Chem. Mater.*, **12**, 3624 (2000).
- 4) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, Jr., A. Katchman, J. W. Eustance and K. M. Kiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
- 5) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, Jr. and P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1120 (1964).
- 6) X. Zhang, P. Xie, Z. Shen, J. Jiang, C. Zhu, H. Li, T. Zhang, C. C. Han, L. Wan, S. Yan and R. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3112 (2006).
- 7) S-S. Choi, H. S. Lee, S. S. Hwang, D. H. Choi and K-Y. Baek, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9852 (2010).
- 8) Z. Ren, D. Sun, H. Li, Q. Fu, D. Ma, J. Zhang and S. Yan, *Chem. Eur. J.*, **18**, 4115 (2012).
- 9) J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari and M. J. Carr, *Macromolecules*, **28**, 8435 (1995).
- 10) T. S. Haddad and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **29**, 7302 (1996).
- 11) A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey and R. Mulhaupt, *Macromolecules*, **30**, 2818 (1997).
- 12) A. Lee and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998).
- 13) P. T. Mather, H. G. Jeon, A. Romo-Uribe, T. S. Haddad and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **32**, 1194 (1999).
- 14) K-M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4035 (2001).
- 15) J. H. Jung and R. M. Laine, *Macromolecules*, **44**, 7263 (2011).
- 16) S. Wu, T. Hayakawa, R. Kikuchi, S. J. Grunzinger, M. Kakimoto and H. Oikawa, *Macromolecules*, **40**, 5698 (2007).
- 17) S. Wu, T. Hayakawa, M. Kakimoto and H. Oikawa, *Macromolecules*, **41**, 3481 (2008).
- 18) M. Yoshimatsu, K. Komori, Y. Ohnagamitsu, N. Sueyoshi, N. Kawashima, S. Chinen, Y. Murakami, J. Izumi, D. Inoki, K. Sakai, T. Matsuo, K. Watanabe and M. Kunitake, *Chem. Lett.*, **41**, 622 (2012).
- 19) K. Wei, L. Wang and S. Zheng, *Polym. Chem.*, **4**, 1491 (2013).
- 20) T. Maegawa, Y. Irie, H. Fueno, K. Tanaka and K. Naka, *Chem. Lett.*, **43**, 1532 (2014).
- 21) T. Maegawa, Y. Irie, H. Imoto, H. Fueno, K. Tanaka and K. Naka, *Polym. Chem.*, **6**, 7500 (2015).
- 22) T. Maegawa, O. Miyashita, Y. Irie, H. Imoto and K. Naka, *RSC Adv.*, **6**, 31751 (2016).
- 23) Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita and K. Kitamura, *Chem. Mater.*, **16**, 3417 (2004).
- 24) Y. Kaneko and N. Iyi, *Z. Kristallogr.*, **222**, 656 (2007).
- 25) 金子芳郎, 井伊伸夫, 高分子論文集, **67**, 280 (2010).
- 26) Y. Kaneko, H. Toyodome, M. Shoiriki and N. Iyi, *Int. J. Polym. Sci.*, Article ID 684278 (2012).
- 27) 金子芳郎, “シルセスキオキサン材料の最新技術と応用”, シーエムシー, p. 32 (2013).
- 28) 金子芳郎, “ゾルーゲル法の最新応用と展望”, シーエムシー, p. 7 (2014).
- 29) 金子芳郎, 高分子論文集, **71**, 443 (2014).
- 30) 金子芳郎, ケイ素化学協会誌, **32**, 19 (2015).
- 31) 金子芳郎, “水溶性高分子の最新動向”, シーエムシー, p. 156 (2015).
- 32) Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto and K. Kitamura, *Polymer*, **46**, 1828 (2005).
- 33) H. Toyodome, Y. Kaneko, K. Shikinaka and N. Iyi, *Polymer*, **53**, 6021 (2012).
- 34) Y. Kaneko, H. Toyodome, T. Mizumo, K. Shikinaka and N. Iyi, *Chem. Eur. J.*, **20**, 9394 (2014).
- 35) Y. Kaneko, H. Imamura, T. Sugioka and Y. Sumida, *Polymer*, **92**, 250 (2016).
- 36) S. Miyauchi, T. Sugioka, Y. Sumida and Y. Kaneko, *Polymer*, **66**, 122 (2015).
- 37) D. B. Cordes, P. D. Lickiss and F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **110**, 2081 (2010).
- 38) F. J. Feher and K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, 323 (1998).
- 39) Y. Kaneko, M. Shoiriki and T. Mizumo, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14475 (2012).
- 40) T. Tokunaga, M. Shoiriki, T. Mizumo and Y. Kaneko, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 2496 (2014).
- 41) H. Araki and K. Naka, *Macromolecules*, **44**, 6039 (2011).
- 42) H. Araki and K. Naka, *Polym. J.*, **44**, 340 (2012).
- 43) T. Tokunaga, S. Koge, T. Mizumo, J. Ohshita and Y. Kaneko, *Polym. Chem.*, **6**, 3039 (2015).
- 44) K. Tanaka, F. Ishiguro and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17649 (2010).
- 45) T. Ishii, T. Mizumo and Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 155 (2014).
- 46) T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita and Y. Kaneko, *RSC Adv.*, **5**, 15226 (2015).
- 47) A. Harada, S. Koge, J. Ohshita and Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1129 (2016).