無機高分子の最近の動向

田 中 敏 夫*・大河原 六 郎**

先に筆者の1人は本誌上で“無機高分子材料について”と題して、その当時までの無機高分子発展の歴史的背景や、どんなものが対象にとりあげられているかについての展望を行なった¹⁾。それゆえここではこの分野におけるその後の様子を述べようと思う。無機高分子がクローズアップされてきたのは、耐熱性の良いシリコンが工業製品として出現したからであるが、それに加えて宇宙時代という人類の夢が一步一步実現への可能性を示し始めたことによる。シリコンは有機ケイ素あるいは広く有機金属に包含される最近のもっとも興味ある化学の一部門であり、一方高分子化学には Staudinger 以来、いろいろの発展がみられたが、Ziegler および Natta による立体特異性高分子の合成法の発見により、一大飛躍がもたらされた。その合成法には不安定な活性有機金属化合物が用られたことは記憶に新しいところである。

この10年間に脚光をあびてきた無機高分子の背景には、このような有機金属の歴史とともに、金属、ケイ酸塩など純無機物質の化学に関する古くからの歴史がみられる。この両者は無機高分子という新しい場所で、互に手をつなぎあわねばならない密接な関係にあるが、両者からの歩み寄り、まだ十分とはいえない。純無機物質の多くはすでに有機ポリマーとは異なったいろいろの利用面が確立されているが、有機金属を母体とする無機高分子には、現在までのところ、有機ポリマー類似の柔軟性、加工性などに加えてさらにすぐれた耐熱性が要求されている。これらの要請にこたえるべく、過去10年あまりの間に膨大な量の研究が行なわれてきたが、一部のポリマーに対して断片的な利用面が見出されたにすぎない。しかしながら一方では無機高分子として有望なものも少しずつわかって始めてきたように思われる。以下のところでは、無機高分子として将来有望と思われるものを中心に、最近の興味ある問題点について述べる。

1. M—M ポリマー

この型のポリマーで最もよく研究されたものはポリシラン (たとえば $\text{CH}_3\text{—}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{—}]_n\text{—CH}_3$) であるが、シリコンに比べて分子鎖がかたく、分子間力も大きい。またペルフルオルメチルホスフィンの環状4量体、および5量体 $[\text{P}(\text{CF}_3)]_{4,5}$ がすぐれた熱安定性をもつことに注目して、P—P 結合を主鎖とする鎖状ポリマーの合成が試みられたが、鎖長が大になるほど分解されやすくなるようである。M—M 結合をもつ他の化合物には

が知られているが、いずれも熱的および化学的安定性に乏しく一般に高分子量のものを得ることは困難である。

2. M—M' ポリマー

異種の金属元素またはメタロイド間の結合を主鎖とするポリマーの中では、ホスフィノボリンポリマーが注目される。ジメチルホスフィンとジボランとの反応で得られるP—ヘキサメチルトリボロフェン (I) は、熱および加

水分解に対してきわめて安定である²⁾。(I)を塩基の存在下で熱分解すれば、分子量6000程度の鎖状ポリマーが得られる。さらにこのものを180°Cにおいて少量のHClで処理すると、末端の塩基がとれて重合がすすみ、最初のものの2倍の重合度をもつ柔軟性ポリマーが得られる^{3),4)}。

などとの反応により、トリボロフェンのハロゲン誘導体 $[\text{X}_2\text{B} \cdot \text{PR}_2]_n$ が得られるが、このものに有機金属化合物

* Toshio TANAKA 大阪大学工学部助教授・理博

** Rokuro OKAWARA 大阪大学工学部教授・理博・工博

Recent Development Inorganic Polymer

(たとえば LiR' , AlR'_3) を作用させると、トリボロフェンの B-アルキルあるいは B-アール置換体が得られる。また P-アルキルトリボロフェンと NaCN との反応により、B-シアノ置換体が得られる。このようないろいろの置換体を用いて B-P ポリマーの合成が試みられてきたが、今までに得られたものの大部分は 200~250°C で分解する⁴⁾。ただ (I) のタイプの化合物をペンタボラン B_5H_9 と反応させることにより、 B_xH_y とホスフィノボリングループが結合した透明なガラス状物質が得られ、このポリマーは 500°C においても安定であるといわれている⁵⁾。

3. Si—O—M ポリマー

この型のポリマーは、初めソビエトにおいて数多く研究されてきたが、特に有用なものが得られないままに、最近ではむしろ Si—O—M 鎖をもつ比較的低級化合物の合成および物性に関する研究が多く、その拡張としてポリマーの合成が試みられている。

$\text{Al}(\text{OSiR}_3)_3$ および $\text{Ti}(\text{OSiR}_3)_4$ がすぐれた熱安定性と耐加水分解性をもつこと⁶⁾および前者における Al—O 結合エネルギーがきわめて大きい⁷⁾といわれているために Si—O—Al および Si—O—Ti 骨格をもつものは、耐熱性ポリマーとして有望なものと期待されていた。事実、これらの分子鎖をもつポリマーにはすぐれた熱安定性を示すものが多いが、それらはいずれも 500°C 以上においても流動性を示さない不溶不融の固体である。このようなポリマーに柔軟性あるいは加工性をもたせることは今後の問題として残されている。

Si—O—M ポリマーとしてよく研究されているもう一つのもは Si—O—Sn 骨格をもつ化合物である。ナトリウムのフェニルシランレートと種々の有機スズクロリドとの反応により、Si—O—Sn 鎖をもつ化合物が得られるといわれている⁴⁾。たとえば (1), (2) 式のごとく

である。

この合成法の特徴は副反応が起こらないために好収率で目的物が得られることであるが、Si—O—Sn 鎖をもつポリマーは耐熱性、耐薬品性ともにポリシロキサンには及ばない。

R_3SiONa と $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ とを 75~90°C のトルエン中で反応させると、Si—O—Ti 結合をもつ化合物が得られるが、熱安定性が悪く、この骨格をもつ耐熱性ポリマーは期待できないようである。一方、 $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ を部分加水分解することにより、興味あるかご型ポリマー (II) および (II) の Ti_3O_{12} unit が Ti—O—Ti 鎖

でつらなったポリマーが得られる⁸⁾。

(II)

特異な金属を含むものとしては、Si—O—Cr ポリマー $[\text{HO}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n\text{CrO}_4$ (鎖状) および $[-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{CrO}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-]_n$ (環状) が合成されている。前者は油状、後者は mp 169°C の固体であるが、両者とも加水分解を受けやすく、光によっても徐々に分解する⁴⁾。

4. B—O ポリマー

B—O 結合の結合エネルギーは Si—O 結合のそれに匹敵するといわれているが⁹⁾、このことに対応してアルキルおよびアルコキシボロキシン (ボロキソール) の 2 量体および 3 量体 (III—V) はきわめて安定である。たとえば、トリ-n-ブチルボロキシン (bp 259°C) は 600°C に加熱してもほとんど分解されない⁹⁾。

(III)

(IV)

(V)

1866 年、主鎖に B—O 結合を含む高分子化合物が初めて合成されて以来よく知られているように、B—O ポリマーは一般に金属やガラスとの接着力がすぐれている。この理由のために、これまでホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ やアル

キルボロン酸 $\text{RB}(\text{OH})_2$ とポリヒドロキシ化合物 (たとえば、ヒドロキノン、レゾルシン) などとの反応が試みられてきたが、B 原子の電子欠如性のために、得られたエステルは一般に加水分解を受けやすい。しかしながら、(VI) のような分子内または分子間配位により B 原子の電子欠如性を補ってやれば、耐加水分解性が良くなる¹⁰⁾。見かけ上ではこのようなはっきりした配位がない場合でも、フェニレン-1,4-ジボロン酸とペンタエリトリットから得られる (VII) およびジボロン酸とテトラメチロールシクロペンタノンとの反応で得られる (VIII) はすぐれた耐加水分解性をもつといわれている。

$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---N} \quad \text{B---} \quad \text{N---} \quad \text{B---} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{B} \quad \text{BCH}_3 \quad \text{CH}_3\text{N} \quad \text{NCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$$

(XIV)

(XV) (XVI)

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Im}_2 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{トランスアミノ化}} \left[\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_n + 2\text{ImH} \quad (7)$$

(XVII)

$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---N} \quad \text{B---} \quad \text{N---} \quad \text{B---} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{B} \quad \text{BCH}_3 \quad \text{CH}_3\text{N} \quad \text{NCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$$

(XIV)

(XV) (XVI)

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Im}_2 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{トランスアミノ化}} \left[\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_n + 2\text{ImH} \quad (7)$$

(XVII)

- and Fluid Research" (1962), Dayton
- 5) "Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research" (1957), Dayton
 - 6) K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov: *J. Polymer Sci.*, **30**, 513 (1960); V. A. Zeitler, C. A. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4616 (1957)
 - 7) T. L. Cottrell: "The Strengths of Chemical Bonds", 2nd. Ed. (1958), Butterworth
 - 8) D. C. Bradley, C. Prevedorou-Damas: *Can. J. Chem.*, **41**, 629 (1963)
 - 9) J. C. Perrine, R. N. Keller: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1823 (1958)
 - 10) O. C. Musgrave, T. O. Park: *Chem. and Ind., London*, 1955, 1552
 - 11) H. W. Coover, R. L. McConell, M. A. McCall: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 409 (1960)
 - 12) A. B. Burg: *J. Chem. Educ.*, **37**, 482 (1960)
 - 13) D. W. Aubrey, D. M. Lappert: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2927; M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 59
 - 14) R. I. Wagner, J. L. Bradford: *Inorg. Chem.*, **1**, 93, 99 (1962)
 - 15) 斎藤 肇: 工化, **66**, 548 (1963)
 - 16) M. Becke-Goehring: Ger. Pat. 1,015,777 (1956); D. B. Sowerbey, F. Andrieth: *Chem. Ber.*, **94**, 2670 (1961)
 - 17) H. W. Coover, R. L. McConell, N. H. Shearer: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 412 (1960)

参 考 書

- F. G. A. Stone, W. A. G. Graham: "Inorganic Polymers" (1962), Academic Press.
M. F. Lappert, G. L. Leigh: "Developments in Inorganic Polymer Chemistry" (1962), Elsevier

(鍵谷 勤: 「重合反応の分類」, 858p よりの続き)
(1963)

- 6) 鍵谷 勤, 八田正和, 福井謙一: 高化, **20**, 730 (1963)
- 7) 鍵谷 勤, 八田正和, 福井謙一: 高化, **20**, 737 (1963)
- 8) 鍵谷 勤, 町 末男, 後藤田正夫, 福井謙一: 日化第17年会講演要旨集, 386 (1964)
- 9) たとえば R. E. Burton, D. C. Pepper: *Proc. Roy. Soc., A* **263**, 58 (1961)
- 10) たとえば岡村誠三, 加納夏樹, 東村敏延: *Mak-*

romol. Chem., **47**, 19 (1963)

- 11) たとえば C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2508 (1962)
- 12) H. H. Jaffé: *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953)
- 13) たとえば C. C. Price, T. C. Schwan: *J. Polymer Sci.*, **16**, 577 (1955)
- 14) J. Furukawa, T. Tsuruta: *J. Polymer Sci.*, **36**, 275 (1959)
- 15) たとえば福井謙一: 日本化学繊維研究所第14回講演集, 111 (1957)

本誌は高分子物理, 化学, 基礎工学をはじめ, 広く高分子の全域にわたるオリジナルの論文を網羅収録しております。会員のご投稿ご購入をお待ちしております。

研究論文集「高分子化学」内容紹介

第21巻・第233号・1964

【基礎工学】

[77~79] アミノ樹脂の硬化に関する研究

第1報 メラミン樹脂の硬化度測定法としての“ホルムアルデヒド溶出試験法” 中島三喜男

第2報 “ホルムアルデヒド溶出試験法” と他の硬化度測定法と比較 中島三喜男

第3報 メラミン樹脂の硬化度と硬化条件の関係および C-Stage における硬化の動力学 . 中島三喜男

[80] 共縮重合体の分布に関する計算——分岐剤および末端停止剤を含む場合について——

. 中村 至・横内 滯・伊藤忠雄・三浦大亮・藤井虔一

【化 学】

[81] ポリビニルアルコールのスルホン酸基を含むアルデヒドによるアセタール化の最高反応率 . . .

. 桜田 一郎・坂口康義・大村恭弘

“Die makromolekulare Chemie” (Band 77, 1964) 掲載論文の要旨