カッ=交換反応を生ずる無機高分子

1. はじめに

無機高分子という言葉が世界的に初めて用いられたのは 1950 年頃からであり、また Ionic Polymers あるいは Ceramic Polymers という用語も使用されている。固相状態の場合、3 次元構造または 2 次元層状構造を形成しており、従来の金属、イオン結晶、セラミックス類も全部この流儀でいくと無機高分子の範ちゅうに包含されてしまう。しかしながら、もう少し狭義の新しい解釈を行なうと、次のように定義できると思う。それは、ある物質を溶剤に溶解または加熱溶解後、その前後で物質の性質が変化するかどうかで決めることができる。たとえば、シリカ、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩系ガラスでは、溶解時に $10^5 \sim 10^6 \text{ Nsm}^{-2}$ の粘度をもつが、大部分の金属やイオン結晶の熔融粘度は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ Nsm}^{-2}$ と非常に低い。つまり、以上の場合、シリカ、各塩系ガラスがたとえ熔融状態でもほぼ固相状態の場合と同じ性質をもつ反面、金属、イオン結晶ではその固相状態とはかなりかけ離れた性質を熔融時に示しており、後者は真の無機高分子とはいえない。同様に、ケイ酸ソーダ、リン酸アルミニウムのような化合物は、それぞれ水、リン酸に溶け多少分解するけれども、ともかく高粘度を与えるので無機高分子といえる。しかしながら、塩化亜鉛、ヨウ化カドミウムなどは、2 次元層状構造の高分子結晶であるにもかかわらず、その水溶液の粘度は水と同じくらいに低い。つまりこの場合は固相状の高分子構造がそのまま、液相中では保持されていない証拠であり、この場合は無機高分子とはいえない。もちろんこのような液、固両相中における分子構造の異同から、無機高分子か否かを判定する方法は、液相状態で化学変化、分解を生ずる物質には適用できない。この方法で適用できない場合には蒸気圧法がある。真の高分子では平

Inorganic Polymers—Fundamental and Recent Aspects, and its Application

無機高分子

基礎と応用ならびに近況について

村上謙吉

Kenkichi Murakami, 東北大学非水溶液化学研究所

衡蒸気圧になることはなく、劣化、分解によって生ずる分解圧を示す。そしてこの圧力は定温、真空中の試料の質量減少速度の測定から求められる。簡単な蒸発によって試料が失なう質量減少速度は時間に無関係であるが、一定昇温速度によって試料が失なう質量減少速度は時間依存性である。Hsieh¹⁾ はこの方法を利用して酸化と素の重合物と非重合物間の区別を行なった。アーセノライトは As_4O_6 単位からできている分子結晶物質であるが、 95°C 真空中加熱により一定速度で重量を失なう。一方、クロードタイトは酸素原子を媒体とした As_2O_3 単位の層状高分子であり、この場合上記と等条件下で質量減少速度が時間依存性であった。さらにクロードタイトは高い熔融粘度（融点付近で 10^5 Nsm^{-2} ）をも示すので、無機高分子であることは明確となった。このように真の無機高分子が溶液、または熔融状態で高粘度を示す事実は、このポリマーの主鎖骨格が主として共有結合から成っていることを示している。それゆえ無機高分子とは主鎖骨格中に炭素以外の他の原子が共有結合で並んでいる巨大分子と定義できる。この定義に従えば、元素イオウ重合物 S_x 、セレン重合物 Se_x 、テルル重合物 Te_x およびカルコゲンガラスおよび他の多くのケイ酸塩物質または熔融状態で高粘度を示すフッ化アルミニウム、フッ化ベリウムなど、すべて無機高分子といえる。図 1 に若干の代表例を示す。

最近、無機高分子でも立体規則性高分子の存在が発

村上謙吉 東北大学非水溶液化学研究所 (980 仙台市片平 2-1 -1) 教授・工博
昭和 25 年東京大学工学部応用化学科卒。昭和 29 年大学院特別研究生中退、工業技術院繊維工業試験所を経て、39 年より東北大学教授（非水溶液化学研究所）。専門は高分子の構造と粘性、ケモレオロジー。著書に「Chemorheology of Polymers」Elsevier 社 (1978 年)。<趣味>読書、旅行

図 1 各種の無機高分子の化学構造

見された。フェニルシルセスキオキサン($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{2/3}$)の単位の重合体であり、次の構造のようにシンジオタクチック型である(図2)。

また、有機高分子の場合、ホモポリマーとヘテロポリマーがあるように、無機高分子においても類似のヘテロポリマー、ランダム共重合体があり、これは下記のような高分子である。すなわち、ジメチルクロシラン、フェニルトリクロシラン、塩化アルミニウムからの共重合体であり図3のようである。

2. 無機高分子の物理的性質

2-1. 機械的性質

大部分の有機高分子に比べると今までの多くの無機高分子は、一般に強く、硬く、もろく、通常不溶性である。非常に少ない例外を除いて(集合状イオウ)不燃であり、非常に高温でのみ軟化し熔融する。これらの高弾性率、延性の欠乏、不溶性、耐熱性などは高度に橋かけされた網状構造の特徴であり、無機高分子の物性の多くがこの橋かけ構造に帰せられるのである。ヤング率のような機械的性質は高分子の種類によってかなり異なるが、ほとんどすべての有機高分子の弾性率は、無機高分子のそれよりかなり低い値をとる。たとえばシリ

図 2 ポリフェニルシルセスキオキサン

カ、重合状ケイ酸塩や多くのタイプの酸化ガラスでは、ヤング率は一般に 40 GNm^{-2} より大きい。一方、非常にわずかな例外を除いて有機高分子のそれは 15 GNm^{-2} である。Holliday²⁾ は高分子のヤング率と単位体積中の網状構造の結合分子数との間に、粗雑ではあるが相互関係が存在することに注目した。同様に同一の母体網状構造より誘導された各成分を含有する酸化ガラスの弾性率は、単位体積中の酸素原子の平均数にはば比例する。重合試料は各種の力によって支持されている高分子セグメントの集合体と考えられ、この力の種類は Van der Waals 力、水素結合から強力な共有結合まで存在する。第1次近似で分子内の共有結合に比べれば分子間力は微弱で無視できる。それゆえ、かかる集合体のヤング率は力の定数と単位体積中の網状分子中の共有結合数の積にほぼ比例し、力の定数は応力の方向に関連した結合の配列状態によって決められる。かくしてたとえばケイ酸塩ガラスの場合弾性率は Si-O 結合の体積分率に比例する。

2-2. ガラス転移温度

ガラス転移温度 T_g はいかなる高分子物質の熱挙動をも正確に観察できる一つの目安となる温度である。橋かけ量が増大するほど T_g は上昇するが、橋かけ(1次結合)のないポリアミド、ポリエステル、 T_g は低い。di Marzio, Gibbs³⁾ は橋かけ高分子の T_g に及ぼす橋かけ度の影響を次のように定量的に式示した。

$$T_x/T_0 = 1/(1-Kx) \quad (1)$$

ここで、 T_0 はある未架橋高分子試料の T_g 、 T_x は相当する高分子試料で橋かけ度 x の場合の T_g 、 K は高分子の種類に1次近似で無関係な定数。(1)式の関係は有機高分子で低い橋かけ密度の場合、その成立が確認されている。そして $2Kx - K^2x^2 \ll 1$ の範囲で

図 3 無機高分子共重合体

(2) 式より 橋かけ密度の増加に伴う T_g の増加割合が急激に増加することが予想される。

$$dT_g/dx = KT_0/(1-Kx)^2 \quad (2)$$

有機高分子の場合では橋かけ密度が約 25% を超えると T_g が高分子の分解温度を超えるため、高分子は分解し、軟化はみられない。橋かけ有機高分子が通常成形加工できないのはこのためである。ところが無機高分子の場合は事情が違ってくる。すなわち、高度の橋かけ無機高分子の場合 T_g 以上の温度でも分解しない耐熱性があり、 T_g より高い 200~400°C の高温でも軟化するため成形加工可能である。すなわち、di Marzio の (1) 式が無機高分子の場合にも成立し、たとえばポリリン酸塩ガラスの場合は少なくとも橋かけ密度 0.5 (2 個の単量体単位に 1 個の橋かけ点がある高橋かけ度の場合) まで成立する。このように無機高分子と有機高分子とで大きな物性の差が出る原因は、橋かけ無機高分子の場合、根本的に緩和機構が有機物のそれと異なるためである。Eisenberg⁴⁾ が指摘しているように、熔融状態では無機高分子は一般に交換反応を生ずるためである (カット図 434 頁)。すなわち無架橋無機高分子の場合では、このため T_g 以下でも活発な応力緩和現象を生ずる。かかる交換反応を生ずる性質は、無機高分子に本質的な性質であり、この点が根本的に有機高分子とは異なる。それゆえ無機高分子の場合はたとえ高度橋かけでも交換機構のため T_g が低く、したがって可塑流動を生じ、ぜい性は低減する。たとえば橋かけポリリン酸塩の場合 T_g は典型的な可塑性有機高分子の場合と同じぐらい低い。また、同様に橋かけした含元素カルコゲン高分子も同じく降伏点を有しており加工成形が容易である。

2-3. 結晶性

有機高分子で 100% 結晶性のものはないが、大部分のものは結晶部分と非晶部分から成る。两部分の割合は高分子の冷却速度に依存して変化する。そしてこの変化により高分子の密度、機械的性質が変化する。一方、無機高分子の場合 100% 結晶性は一般的である。石英、クリストバライトなどの有名な無機高分子では、異なった結晶形態が集合している結晶性を示している。Kurrol 塩、Maddrell 塩もそれぞれ長鎖状高分子、ポリリン酸塩⁵⁾ の異なった結晶形態のものである。カルコゲンガラスのような無機高分子は多く非晶状であるが、他の無機高分子の場合部分的に結晶しているものもある。これらはセラミックセメントなどである。しかしこの数は非常に少ない。“パイロセラム”のような部分結晶したガラスは典型的なセラミックであり、構造中に異なった結晶部分と非晶部分とを有している。

3. 最近注目されている無機高分子とその応用

特殊の機能的性能を別として、無機高分子が工業材料として使用に耐えるための一般的条件は、上野⁶⁾ によれば下記の条件を提示している。

(I) 機械的性質としては高温加熱を受けても強さに変化のないものが望ましいが、通常のふん囲気下で少なくとも 380°C で加熱されても、充てん剤も含まず高分子のみの状態で引っ張り強さ 700~2,100 kg·m⁻²、曲げ弾性率 7,000~35,000 kg·m⁻² をもつこと。

(II) 化学的性質としては 315°C で 500 時間加熱後も 90% 以上重量が保存され、水に対して安定であること。有機溶媒に浸漬しても膨潤せず O₂, O₃, Cl₂, N₂O₄, 過酸化物, HNO₃, クロム酸などに対して酸化されないこと。酸、アルカリに対して安定、光に対しても安定であること。

(III) 経済性については出発物質のコストが低く、高分子の合成効率が高く経済的に成立するコストで生産できること。また 400°C 以下の温度、70 kg·m⁻² 以下の圧力で加工できること。加工に関してばく大なエネルギーを必要とするものも経済性に影響があるためである。

以上のような条件にすべて合致するものはまだ合成されていないが、将来有望と考えられるものの例として次のものがあげられる⁷⁾。

(i) ポリアリルシルセスキオキサン：

一般式は (ArSi_{1.5})_{2n}, Ar: アリル基で表わせるもの。

(ii) ポリシリルアリレンシロキサン：

R, R'=アリル, アルキル基, a=1~2 の形のものが望ましい。

(iii) ポリシラリレン：

の形で示されるもの。

(iv) ポリシリコンリンクフェロセン：

図 4 無機高分子の熱重量分析曲線

図 5 無機高分子の熱重量分析曲線

図 6 無機高分子の熱重量分析曲線

を用いたもの。

(v) ポリオルガノホスファゼン：

$$[(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{PN}]_n, [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}]_n \text{ の形で示されるもの.}$$

さて、われわれの研究室では以前より有機ポリマーと無機物質の複合塩の導電機構^{9)~11)}ならびにポリホスファゼンなどについて研究を行なっているが、最近、片山ら¹²⁾ (日本精化 (株)) が上記関連の若干の誘導体物質について TG (熱重量分析) を調べた結果は図 4~6 のようである。ここで調製して用いたポリオルガノホスファゼンは次のようである。

ところでこれら一連のポリオルガノホスファゼンの溶解挙動を示すと表1のようになる。総じて芳香族系ホスファゼンの方が一般に耐熱性が優れていることがわかる。

増子の見解によると¹⁸⁾, 表1において(I)一

般に THF はポリオルガノホスファゼンの良溶媒である。(II) 結晶性の $[(CF_3CH_2O)_2PN]_n$ が室温で THF に可溶であるのに反し、非晶性の $[(CF_3CH_2O)(C_3F_7CH_2O)PN]_n$ はフレオンにしか溶けないという奇妙な場合がある。上記高分子の $C_3F_7CH_2O-$ を $CHF_2C_6F_5CH_2O-$ にかえるだけで、再び THF に可溶となる。(III) ポリアミノホスファゼンは希薄な酸に溶解し、電解質的挙動を示す。アルキルアミン置換体は酢酸に溶解するが、水、アルカリ水溶液、ベンゼンには溶けない。(IV) ポリジフルオロホスファゼンはパーフルオロヘプタン中で溶解する。ポリジクロロホスファゼンはこれと異なり、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、THF など多くの汎用溶媒に溶解する。これらポリオルガノホスファゼンの応用としては¹³⁾、① 通常の難燃剤とは異なり、燃焼しても煙量が少なく毒性ガスを発生しない。特にポリアリルオキシホスファゼンは難燃性大で、顔料用バインダーにむく。塗膜付着性は良好であり、柔軟性、耐衝撃性に富む¹⁴⁾。また繊維の難燃化剤にも応用されうる¹⁵⁾。② 長田ら¹⁶⁾ は最近このホスファゼンポリマーを低圧プラズマ重合法により重合する方法を見だしている。また最近、

表 1 ポリオルガノホスファゼンの溶解特性²³⁾

(溶は室温溶解)

種 類	ヘキサン	トルエン	テトラヒドロフラン (THF)	クロロホルム	メチルエチルケトン (MEK)	S-テトラクロロエタン	シクロヘキサン	アセトン	ジオキサン	ジメチルホルムアミド	エタノール
$[(CF_3CH_2O)_2PN]_n$	不溶	不溶	溶	不溶	溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	不溶
$[(CH_3CH_2O)_2PN]_n$	不溶	溶	溶	—	溶	—	—	—	—	—	溶
$[(C_6H_5O)_2PN]_n$	不溶	溶 (80°C)	溶	溶 (50°C)	不溶	溶 (70°C)	溶 (90°C)	不溶	不溶	不溶	不溶
$[(p-CH_3C_6H_4O)_2PN]_n$	不溶	溶	溶	溶	溶 (70°C)	溶	溶 (60°C)	不溶	溶	溶 (80°C)	溶 (70°C)
$[(m-CH_3C_6H_4O)_2PN]_n$	不溶	溶 (40°C)	溶	溶	溶 (60°C)	溶 (40°C)	溶 (80°C)	不溶	不溶	不溶	不溶
$[(p-ClC_6H_4O)_2PN]_n$	不溶	溶 (80°C)	溶	溶 (40°C)	不溶	溶 (70°C)	溶 (40°C)	不溶	不溶	溶 (70°C)	不溶
$[(m-ClC_6H_4O)_2PN]_n$	不溶	溶 (40°C)	溶	溶	溶 (50°C)	溶	溶	不溶	溶 (40°C)	溶 (50°C)	不溶
$[(C_6H_5NH)_2PN]_n$	不溶	溶	溶	溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	不溶
$[(CF_3CH_2O)-(C_3F_7CH_2O)PN]_n$	フレオンとフレオンエーテル型の溶剤に溶解										
$[(CF_3CH_2O)-(HCF_2C_6F_5CH_2O)PN]_n$	不溶	不溶	溶	不溶	溶	不溶	溶 (80°C)	溶	溶	溶	溶

Firestone 社より市販され PNF-200 の市販名で知られている ($T_g = -68^\circ\text{C}$) ホスファゼンポリマーは耐寒, 耐油, 耐熱性に富み熱帯極地でも使用可能である。③ フルオロアルコキシホスファゼンは親水性良好, 生体への親和性もよい¹⁷⁾。シリコンゴムとは異なり体液中の脂肪に侵されない。それゆえ人工心弁, 人工血管へ応用される可能性大である。アミノホスファゼン中, グリシンエステル置換ホスファゼン¹⁸⁾は, 体温程度で徐々に加水分解し, アミノ酸, エチルアルコール, アンモニア, リン酸となる。すなわち, 図7のような形で薬理活性をもつDをホスファゼン鎖中に入れると徐放性医薬になる。また, グリシンエステル置換ホスファゼンは $T_g = -23^\circ\text{C}$ ぐらいで可とう性があるため, 手術用縫合糸に用いられる。また, 側鎖が $R = \text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ に置換を受けた場合, このラジカルは麻酔作用をもつので麻酔医薬としての利用法も考えられるという¹⁹⁾。他のヘテロ無機高分子として最近注目されているものには, 炭化ケイ素高分子, 窒化ケイ素高分子, 窒化イオウ高分子などがある²⁰⁾。炭化ケイ素高分子の製法には, ビスコース法, 化学蒸着法, 有機ケイ素高分子の熱分解法などがある²¹⁾。実際に使用されている炭化ケイ素高分子は化学蒸着法によるもので $1,100 \sim 1,200^\circ\text{C}$ に加熱したタングステンフ

ィラメントに $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ あるいは CH_3SiCl_3 と H_2 ガスを流して $\beta\text{-SiC}$ を沈着させたもので, $102, 142 \mu$ の径のものがある。有機ケイ素高分子の熱分解法は東北大金研の矢島, 岡村らによって開発された製法である²²⁾。これはジメチルクロシランより作った分子量 $1,500$ のポリカルボシラン $(\text{Si}-\text{C})_n$ を有機溶媒に溶かした粘稠液から紡糸し $1,300 \sim 1,500^\circ\text{C}$ に加熱し, $8 \sim 15 \text{ m}\mu$ の SiC 繊維を連続的に作る方法である。この強度は $250 \sim 600 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$, 弾性率 $20 \sim 45 \times 10^8 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ を示している。この $\beta\text{-SiC}$ を超高圧電子顕微鏡で調べると $1,500^\circ\text{C}$ 処理のものでは約 $70 \text{ \AA}$ の微粒子が集合して繊維を構成していることがわかる。この繊維は細長い単結晶 (ウィスカー) ではなく, 典型的なポリクリスタルである。一方, ケイ素を窒素気流中で $1,300^\circ\text{C}$ に加熱した時, Si_3N_4 の組成をもつ窒素ケイ素ができる。この生成物は $1,900^\circ\text{C}$ で昇華するが熱衝撃や酸化に対し抵抗性が強く, 金属用ルツボ, 炭化ケイ素の結合剤など高温材料として有用である。最近, 小型ガスタービンの動力機関として利用しようという企画が行なわれ, 本材料が無機高分子の有力素材として検討されている。また, $(\text{SN})_n$ 高分子は繊維状の結晶で黄銅のような金属光沢を有し有機溶媒には不溶であるが NaOH 溶液により加水分解を受ける。電子線回折の結果ではこの高分子は鎖状高分子であることがわかる。 $(\text{SN})_n$ は半導体的性質を有しているが, 最近, 高純度の結晶性のよい試料ができるようになり, 異方性の高導電性を付与することがわかった²⁰⁾。この非金属元素からなる超伝導性物体

図 7 薬理活性をもつホスファゼン

は臭素をドーピングすることにより、 $(\text{SN})_n$ 自体の電気伝導度を 10 倍以上に増大し、室温下で白金と同程度の伝導性を保持可能といわれている。

4. お わ り に

Staudinger による高分子の発見、さらにそれを実証した Carothers のナイロンの合成により出発した高分子科学は、わずか半世紀の間に目覚ましい進展を遂げた。しかしこの華やかな有機高分子科学の発展も、Ziegler, Natta らによる規則性高分子の合成、Flory による高分子理論の体系化をピークとして一区画に限られようとしている。加うるに石油資源に大幅依存しているこの科学は石油ショック以来、また最近起こりつつある環境問題も含めて、改めてその発展方向の再検討を迫られつつある。一方においてこれほど進歩している有機高分子材料ではあるが、その耐熱性、物理的強度、諸種耐久性に関してははなはだ残念ながら金属材料の足下にも及ばない。逆に素材の可塑性、加工性などの諸点では金属は有機高分子に比べて劣る。かかる有機高分子の性能向上に限界を感じてか最近その素材性よりも機能性を生かしたファインケミカル的な方向に研究方針を転じようとする活発な動きがある。確かにこれも一つの方角ではあるが、筆者は無機高分子の今後の発展により、金属、セラミック、有機高分子などのそれぞれの欠点を克服した超性能素材が出現し、一方、無機物質、高分子相互間の作用の解明発展により、近い将来、新しい複合材料、特殊触媒などが開発される日の近いことを信じたい。

無機高分子の資源の中には、クラーク数で予想されるように、地球上に存在量の多い元素がいくつかあり、金属を含め多くの元素による数限りない組み合わせは、新しい無機高分子の出現に無限の可能性を与えることであらう。

引 用 文 献

1) J. F. T. Hsieh: MS Thesis, Wayne State

- Univ., Detroit (1949)
- 2) L. Holliday: *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 333 (1968)
 - 3) E. A. di Marzio, J. H. Gibbs: *J. Polym. Sci.*, **40**, 121 (1959)
 - 4) A. Eisenberg: *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 75 (1976)
 - 5) J. H. Elliot: *Ionic Polymers*, Ed. L. Holliday, ch. 7, p. 332, Applied Science publishers, London (1975)
 - 6) 上野 力: 無機高分子の合成と応用, p. 268, シュエムナー (1982)
 - 7) 梶原鳴雪: 機能材料, **2**[7], 17 (1982)
 - 8) K. Ono, H. Konami, K. Murakami: *J. Phys. Chem.*, **83**, 2665 (1979)
 - 9) K. Ono, H. Awano, K. Murakami: *Chem. Lett.* **1982**, 149
 - 10) H. Awano, K. Ono, K. Murakami: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2525, 2530 (1982)
 - 11) H. Awano, K. Ono, K. Murakami: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1715 (1983)
 - 12) 片山 剛, 小野勝道, 村上謙吉: 未発表データ (1981)
 - 13) 増子 徹: 未発表資料, 私信, 11 月 (1983)
 - 14) A. K. Chattopadhyay *et al.*: *J. Coatings Technol.*, **51**, 87 (1979)
 - 15) L. E. A. Godfrey, J. W. Schappel: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**, 426 (1970)
 - 16) Y. Osada, M. Hashizume, E. Tsuchida, A. T. Bell: *Nature*, **286**, 693 (1980)
 - 17) H. R. Allcock: *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **16**, 147 (1977)
 - 18) G. W. J. Grolleman *et al.*: 8th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, Disney World (1982)
 - 19) H. R. Allcock *et al.*: *Macromolecules*, **15**, 688 (1982)
 - 20) 小林悦郎: 無機高分子の合成と応用, p. 31 (1982)
 - 21) 進藤昭男: 化学と工業, **29**, 746 (1976)
 - 22) 矢島聖使: 化学と工業, **28**, 743 (1975)
 - 23) R. E. Singler, N. S. Schneider, G. L. Hag-nauer: *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975)