

## 半無機高分子の最近の開発動向

山 川 浩  
林 隆 夫

## Recent Development of Semi-inorganic Polymers

Hiroshi YAMAKAWA  
Takao HAYASHI

In recent years semi-inorganic polymers have attracted considerable attention owing to the increasing demands from industries for the polymers of higher thermal and chemical stabilities. This is mainly because organic polymers are highly flammable and generate toxic fumes during combustion, but further improvement of their thermal stability is limited in prospect. This article presents a systematic survey of the chemistry, structural studies, and physical properties of semi-inorganic polymers appeared in literature and patents.

## 1. 緒 言

無機系高分子の開発は、1940年代前半のポリオルガノシロキサンの工業化に始まり、近年になってポリオルガノホスファゼンが工業化された。さらに、最近無機系高分子への関心が高まり、その研究が活発化してきている。これは原子力を中心とする各種エネルギー産業、自動車工業、電気電子工業等の各分野で高耐熱性、高耐圧性、高温絶縁性を有する材料が要求されるようになったからである。これらの苛酷な性能要求に対し、従来の有機系高分子材料では、その対応が困難であり、無機系高分子材料が注目されるようになった。

有機系高分子は炭素を中心とした有機化学の広範な知識と石油化学工業により生産される種々のモノマーを活用でき、現在の高分子の主流となっている。しかし、今後の優れた性能を有する高分子材料の開発に当たっては、今まで培ってきた高分子化学技術に加えて、無機化学及び固体化学の技術を統合させる必要がある。また、Allcock<sup>1)</sup>は、有機系高分子と無機系高分子の差は、単に概念的なものであり、応用は相互に可能であるとも述べている。

有機系高分子は、主に炭素-炭素結合からなる化合物であり、その耐熱性には限界がある。また、燃焼時に有毒ガスを発生しやすいという欠点も有している。一方、無機系高分子は、一般に有機系高分子より耐熱性に優れている。また、有機基を有しない無機高分子は、不燃性であり、有機基を有する半無機高分子 (Semi Inorganic Polymer) も、自己消火性あるいは難燃性であり、燃焼時の有毒ガスの発生も少ない。

このように無機あるいは半無機高分子には、有機系高分子にない特徴があり、無機高分子化学の発展に伴い、今までにない優れた性能を有する材料が開発される可能性がある。

現状では、有機基を側鎖に有する半無機高分子の開発研究が主であり、完全に無機元素からだけなる可とう性を有し、かつ加工が容易な高分子材料は得られていない。そこで、本稿では無機高分子の中でも、有機基を有する半無機高分子について概説した後、それらの半無機高分子の今後の課題について述べる。

本稿では半無機高分子を有機基と結合した主鎖構成元素を基準に、1) Si系半無機高分子、2) P系半無機高分子に分類した。

## 2. シリコン系半無機高分子

現状のシリコン系ポリマーの連続使用可能温度は2百数十度であるが、耐熱性をはじめとする種々の物性改良が主な課題であり、300°C以上の温度で使用できるシリコン系ポリマーが求められてきている。

以上の観点から、1) ポリシロキサンの改良、及び、2) ポリシルセスキオキサンに関する研究に関心が集まっている。

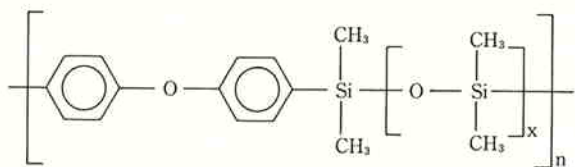
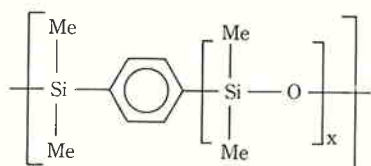
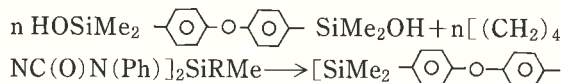
前者はポリジメチルシロキサンあるいはポリメチルフェニルシロキサンの耐熱性等の向上を目的としている。これは、熱的に安定で、更にケイ素との熱的結合安定性を高める、フェロセン、カルボラン、アリーレン基を、主鎖に導入することにより目的を達成しようとしている。

一方、ポリシルセスキオキサンは、構造制御、重合反応及び物性改良が主な研究課題である。

### 〔1〕 ポリシルアリーレンシロキサン

ポリシルアリーレンシロキサンは、Fig. 1 に示したような構造の、主鎖にアリーレン基を有するポリシロキサンである。種々の合成方法について検討されている。Sweda<sup>2)</sup>を初めとする従来法では<sup>3-9)</sup>、縮重合中に酸あるいは塩基が副生成するので、ポリマーの主鎖切断や架橋反応が起こるといふ問題点を有していた<sup>5-9)</sup>。

Lenzらは<sup>10-12)</sup>、反応式(1)に示したような、中性塩の生成する重合方法を見出し、モノマーの純度及び滴下法の検討が行われ、この問題は解決された。また、この重合方法は、後述するフェロセン含有ポリシロキサン及びポリカルボランシロキサン等の重合にも応用されている<sup>13)</sup>。



X=2,3,4 ...

Fig. 1 Structures of Polysilylenesiloxanes.

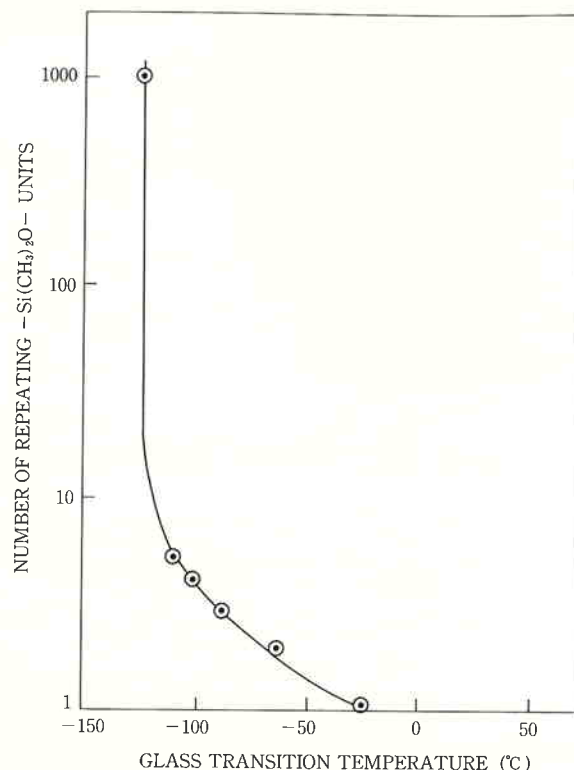
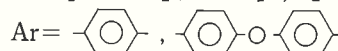


Fig. 2 Effect of Siloxane Segment Size on  $T_g$  of Polysilylenesiloxanes. (C. U. Pittman, Jr. et al, 1976)



また、この重合方法を用いて、式(2)の完全交互共重合体の高分子量物も得られている<sup>14)</sup>。



このように、ポリシルアリーレンシロキサンは構造規制

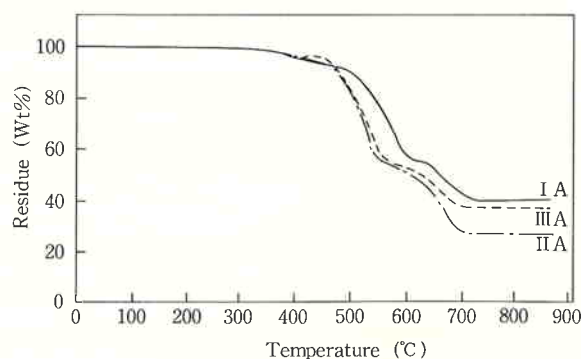
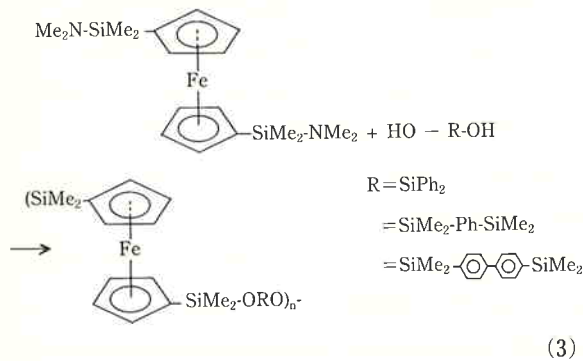


Fig. 3 T.G.A. Thermogram in air for Silarylene-dimethylsiloxane Polymers containing the following Silarylene Units; IA: p-Phenylene; IIA: p'-Diphenyl ether; IIIA: 50 mol% Mixture. (P. R. Dvornic and R. W. Lenz, 1983)

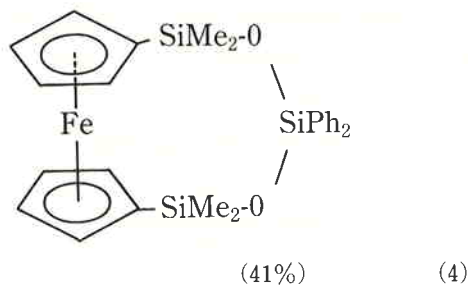
や重合方法に関する研究が、かなり進んでいる。さらに、架橋点の導入、架橋方法、あるいは架橋物の物性等<sup>15)</sup>に関する研究もある。その一例として、Fig. 2 に、主鎖構造とガラス転移点の関係を、Fig. 3 に、熱重量分析 (TGA) の結果を示す。また、分子量が数百万の高分子量物も得られており、分子量と物性の関係についての報告もある<sup>16)</sup>。分解は空気中においては、400~500°C で起こる。しかしながら、300°C でも数百時間を経過すると、かなりの劣化が起こっており<sup>17)</sup>、耐熱性の向上が課題となっている。

〔2〕 フェロセン含有ポリオルガノシロキサン

Fig. 4 に示したように、このポリマーは主鎖にフェロセンを含有したポリオルガノシロキサンである。当初、このポリマーは式(3)に示したように、アミノシリルフェロセンとシランジオール類との塊状重合あるいは溶液重合で合成された<sup>18)</sup>。



しかし、この反応では式(4)の環状フェロセノファン誘導体が多量に生成し<sup>18)</sup>、高分子量化が困難であった。しかし、環化防止を目的とした低屈曲性モノマーを用いると、式(3)に従った重合が起こり、分子量が増大することが見出されたが<sup>18)</sup>、最近では Lenz<sup>13)</sup> の重合方法が応用されている。



フェロセンの導入によって、Fig. 5 に示したように耐熱性がポリオルガノシロキサンに比べ向上し<sup>18)</sup>、また加水分解性が向上することも観察されている。TGA の分析結果から明らかなように、空気中での分解開始温度

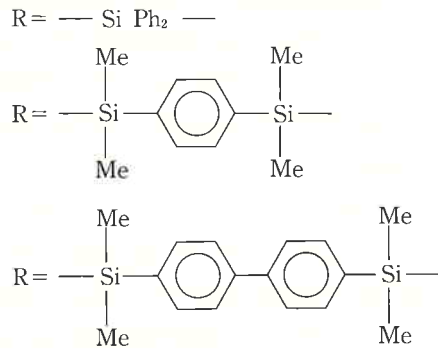
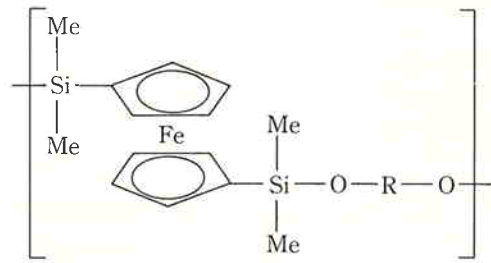


Fig. 4 Structures of Ferrocene-containing Siloxane Polymers.

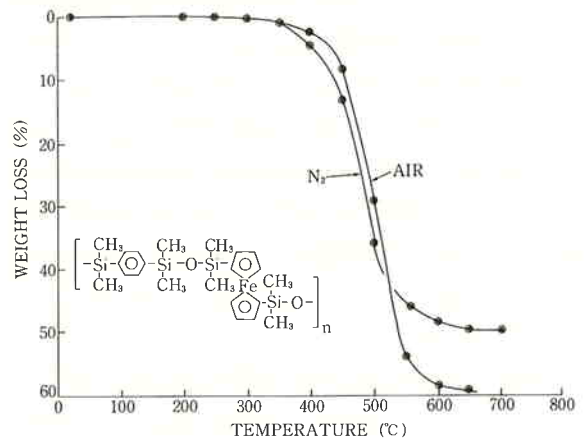
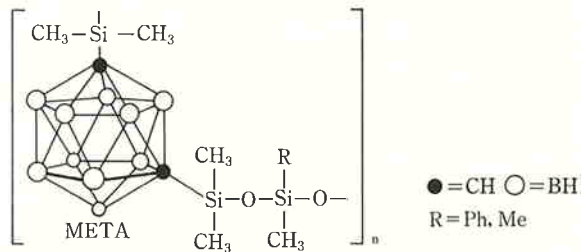


Fig. 5 Thermogravimetric Analysis of Ferrocene-containing Siloxane Polymers. (Patterson et al, 1974)

は 350°C 前後であり<sup>18)</sup>、ポリシロキサンに比べ耐熱性は向上するが、その程度は小さい。

このポリマーは、キャスト法により丈夫で柔軟なフィルムを与えるが、強度等の物性値は不明である。また、フェロセン及びメチレン単位を主鎖に含むもので構造が若干異なるものが報告されている<sup>19-20)</sup>。しかし、耐熱性が低く、現在は研究されていないようである。

## 〔3〕 ポリカルボラシロキサン



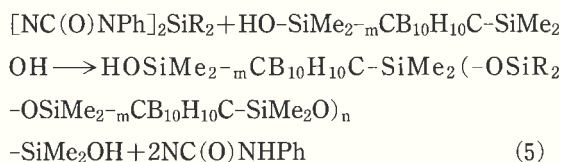
熱的に安定なカルボランを、リン系ポリマーの主鎖に導入すると、高耐熱性樹脂となるので、複合材あるいは積層材のマトリックスとして研究されていた<sup>21)</sup>。一方、ポリジメチルシロキサンの主鎖にカルボラン核を導入して、耐熱性の向上を目的としたのが、ポリカルボラシロキサンである。

最初に試みられたのは、m-カルボランの導入であったが、得られたポリマーは低分子量の非線状物であった<sup>22)</sup>。その後の重合方法の改良に伴い、高分子量体が得られるようになった<sup>13)</sup>。この線状のポリ m-カルボラジメチルシロキサンは、正電荷のカルボラン核と主鎖中の酸素原子の間で静電的相互作用を起こす<sup>24)</sup>。

従って、このポリマーは結晶相を有し、融点が約 68°C の半結晶<sup>13)</sup> 性物質であった。

その後、非晶化を目的として、p-カルボラン、メチルフェニルシロキサン単位 (-SiMePhO-)、ジフェニルシロキサン単位 (-SiPh<sub>2</sub>O-) をランダムに導入する試みがなされた。その結果、ジフェニルシロキサン単位を33%導入すると、ガラス転移点が -24°C、フェニルメチルシロキサン単位を33%導入すると、ガラス転移点が -37°C の非晶性ポリマーとなることがわかった<sup>25)</sup>。

このポリマーの合成法は、式(5)に示したように、ポリシルアリーレンシロキサンと同様、モノマーとしてビスウレイドシランを用いるのが一般的である<sup>24)</sup>。



$_m\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$  = meta carborane, R = Me, Ph

ポリマーの分解温度は、Fig. 6 の TGA 曲線からわかるように<sup>26)</sup>、カルボラン核を導入するとかなり上昇する。

また、諸物性に関する幾つかの報告がある<sup>21, 24, 27)</sup>。

それによれば、室温でのヤング率が 35 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強度が 36 kg/cm<sup>2</sup>、破断伸びは130%である。また、耐熱老化性に関しては、315°C で100時間老化後のヤング率、引張り強度及び伸びの変化率が、各々+59.5%

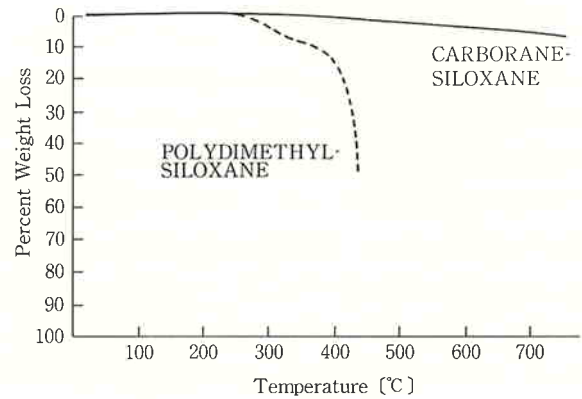


Fig. 6 Thermogravimetric Analysis in air of Poly-meta-carboranesiloxanes and Polydimethylsiloxanes. (E. N. Peters, 1984)

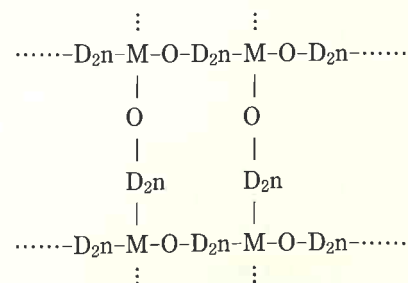
102.5%、-63.6%である。また、難燃性は、酸素指数が62と高く、ポリジメチルシロキサンの30~33と比較しても、かなり改良されている。しかしながら、このポリマーは耐油性に欠点があり、特に炭化水素系溶媒、燃料油中の膨潤が大きい。この欠点を改良する目的で、側鎖にフッ素を含有させたポリトリフルオロプロピルカルボラシロキサンの合成も試みられている<sup>26)</sup>。

分解温度が、従来のポリフルオロシロキサンよりも約 50°C 向上することがわかった。

また、架橋点としてビニルメチルシロキサン単位を 0.5モル%導入した場合、メチルフェニルシロキサン単位を33モル%含む、ポリカルボラシロキサンの加硫物は、そのヤング率が 10.2 kg/cm<sup>2</sup> であって、しかも 350°C まで一定の値を保つ。

架橋点として、メチルビニルシロキサン単位を導入した時の架橋は、通常のポリシロキサンと同様の方法が使用できる。すなわち、架橋剤として2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物、抗酸化剤として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の金属酸化物を用いる。充填剤としては高活性のシリカを用いるのが最もよい。この場合、ポリマー中のフェニル基とシリカ表面シラノール基との間で架橋が起こり、顕著な補強効果がみられるという<sup>13)</sup>。

## 〔4〕 ポリメタルオルガノシロキサン

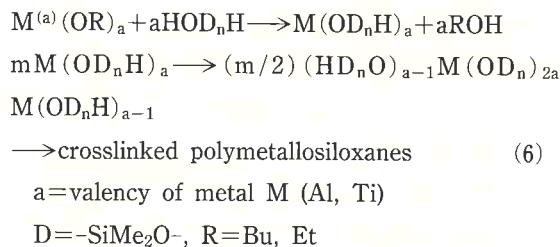


D = -SiMe<sub>2</sub>O-, M = B, Al, Fe, V, Ti

1947年, Andrianov らは<sup>28)</sup> シラノール基が金属と反応して, ポリメタルオルガノシロキサンが生成することを見出した。それ以来, 種々の金属 (B, Al, Ti, V, Fe) を含有するポリメタルオルガノシロキサンが合成されてきた<sup>29)</sup>。このポリメタルオルガノシロキサンは, 一般に非線状構造を有し, Fig. 7 に示したような種々の形態のものが知られている。代表的な重合法は, 反応式(6)に示した, 金属アルコキシドあるいは金属ハライドとシランジオール類との縮合反応に基づく<sup>30)</sup>。

反応式(6)からも分かるように, 規則正しい構造をしたポリマーを得ることは困難で, 重合時に架橋反応が起こるといった問題点を有している<sup>30)</sup>。また, 主鎖に金属原

子を導入する理由には, ポリジメチルシロキサンの接着性及び耐熱性向上がある<sup>31,32)</sup>。



しかしながら, 金属を導入すると, 新たにメタロシロキサン結合が加水分解されやすいという欠点が生じた<sup>33)</sup>。分子量は一般に数千から数万の範囲にあるが, 低分子量でかつ溶媒に可溶性ポリマーはこのタイプでは得られていない。分解温度は, 真空下で 380~420°C, 空气中で 300~350°C である<sup>34)</sup>。分解はポリジメチルシロキサンの場合と同様に, 1) 側鎖の酸化, 2) 分子鎖の再配列(環化), 3) 側鎖の脱離の順で起こる。また, 物性値については不明な点が多いが, Table 1 にその一例を示す。

これらポリオルガノメタルシロキサンの中で, ポリポリロシロキサンが耐熱ワイヤの被覆材(MKワイヤ)として実用化されており, これについて述べる<sup>36)</sup>。これはポリポリロシロキサンを焼成して, 有機基を脱離させ無機コーティング材としたものである。ポリポリロシロキサンに関する研究は古くからある。合成法としては, 式(7)のホウ酸エステルを重合触媒としてのみならず, 単量体として用いる方法<sup>35)</sup>, また式(8)のシランジオールとホウ酸を反応させる方法<sup>36)</sup>が知られている。

前者のポリマーは, 分子量が1200以下のエラストマー

Table 1 Physical Properties of Polytitanosiloxanes based on Tetrakis(trimethylsiloxy)titanium and  $\alpha, \omega$ -dimethoxydimethylsiloxanes. (K. A. Andrianov et al, 1975)

n*	Mol. wt. (light scattering)	T <sub>g</sub> °C	Temperature for liberation of volatile products, °C
15	41 × 10 <sup>3</sup>	-130	275
60	28 × 10 <sup>3</sup>	-45	300
100	—	-50	350
15	—	-130	—
60	—	-130	—
100	—	-45	—

\* n is the Number of Dimethylsiloxane Unit linked by Titanium.

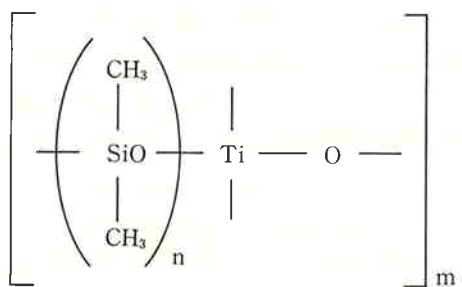
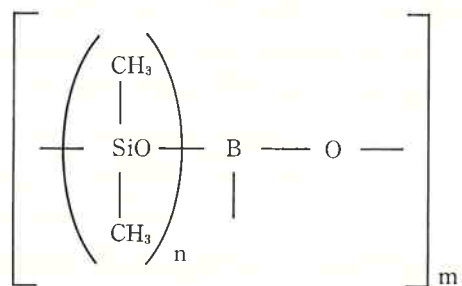
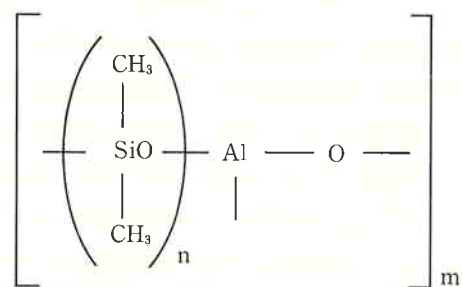
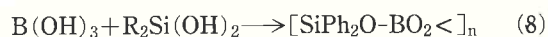
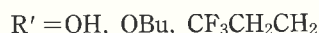
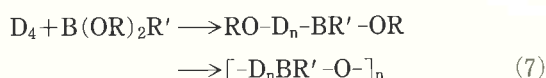


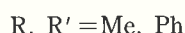
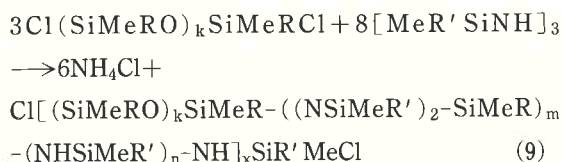
Fig. 7 Structures of Polymetallosiloxanes containing Various Metal Atoms.

状物である。後者のポリマーは樹脂状物で、その分解温度は 300°C であり、コーティング材あるいは耐熱性接着剤としての用途が考えられている<sup>36)</sup>。

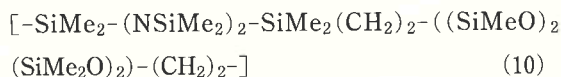


### 〔5〕 ポリシラザシロキサン

ポリシラザシロキサンの合成法及び構造例を式(9)に示すが、この他に種々の構造のものも知られている<sup>37,38)</sup>。

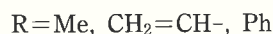


耐熱性に関しては、たとえば、構造式(10)のものでは、分解温度が 380°C 程度であり<sup>39)</sup>、一般的に分解温度は 400°C 以下である<sup>40)</sup>。



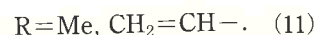
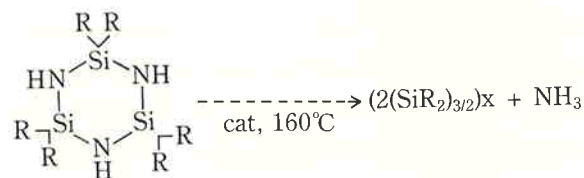
しかしながら、ポリジメチルシロキサンと比べると、耐熱性の向上が見られる。これは、Si-N 結合の熱的安定性が高いことに起因する。さらに主鎖の線状単位と環状単位を結ぶ部分が窒素であるので、ポリマー主鎖が解重合しにくい<sup>41)</sup> ことも耐熱性が向上した原因の一つである。

### 〔6〕 ポリオルガノシラザン



ポリオルガノシラザンの合成には、界面重合、溶液重合の他に<sup>43-46)</sup> 塊状重合法も用いられ<sup>49)</sup>、その範囲は広い。

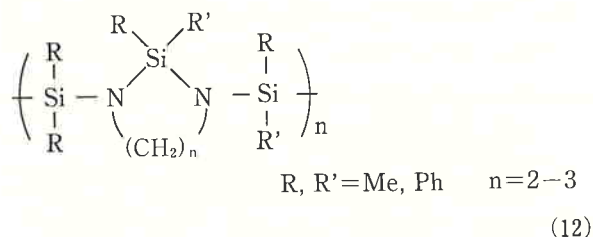
単量体にはシクロシラザン類を用い、触媒として水酸化カリウム<sup>50,51)</sup>、アンモニウムブロマイド等<sup>49)</sup>を用いる。しかし、触媒として水酸化カリウムを用いて塊状重合を行うと、重合温度が 165°C 以上で、Si-C 結合の開裂が起こり、架橋ポリマーが生成するという問題点があった。一方、アンモニア触媒を用いると、このような問題はおきない。その合成法を式(11)に示す。



式(11)のポリマーは、ワックス状のものからエラストマー状(但し、融点を有する半結晶性物)のものまで種々の形態を有する。分子量は10,000程度、融点は 90~140°C であって、結晶化度は一般に50%以上である。このポリマーは非極性溶媒に可溶であり、しかも疎水性であるため、室温の温和な条件下では、アルカリ溶液、水溶液中での加水分解は抑えられている<sup>43)</sup>。

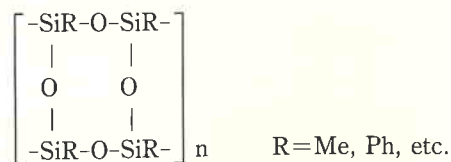
また、加熱酸化処理を行うと、結晶化度が25%程度まで低下し、処理後の熱分解温度は 400~450°C になる。しかし、一般的にシラザン結合(Si-N)は加水分解性が大きく、このままでは材料として使用しにくい。

式(12)のような線状構造を有する樹脂状物も得られている。それらは、一般にガラス状固体である<sup>42)</sup>。融点は、38~187°C と幅広く、また分子量は800~15000の範囲にあり低い。



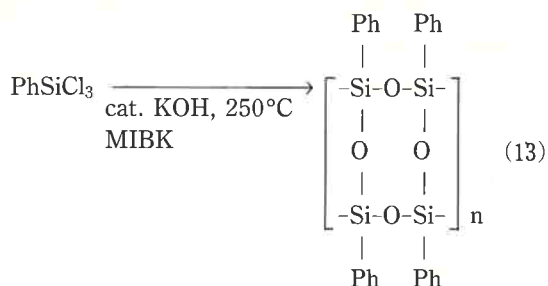
現在、ポリオルガノシラザンはセラミック微粉末、ファイバー、あるいは無機繊維(シリコンナイトライド)の前駆体<sup>52)</sup>及びセラミックコーティング等への利用が考えられている。これらの用途においては、ポリマーの高分子量化よりも、むしろ可溶性低分子量オリゴマーの収率向上、構造規制が主な研究課題となっている。

### 〔7〕 ポリオルガノシルセスキオキサン



ポリオルガノシルセスキオキサンは梯型構造を有する耐熱性樹脂である。Friedel, Ladenburg らの、1870年の合成が最初であり、その後種々の合成法の改良が行わ

れた<sup>53-55</sup>)。単量体としてはトリクロロシラン類を単独あるいは複数で用いる。代表的な重合溶媒はトルエン、メチルイソブチルケトンである。触媒には酸も用いられるが、一般には水酸化カリウム等の塩基を用いる。代表的な重合方法を式(13)に示す。



合成上の問題点としては、合成条件の相違による生成ポリマーの硬度変化<sup>56-58</sup>)、高分岐ポリマー生成等<sup>59</sup>)があると報告されている。この点に関して、ポリマー構造として、単一の梯子構造を有していないことが、X線回折、光散乱、粘度挙動等の分析結果から明らかになった<sup>60,61</sup>)。

この主鎖の分岐はゲル生成を誘発するが<sup>59</sup>)、その主な原因は重合に用いる溶媒及び触媒にあるといわれている。また、重合度に関しては前駆体濃度の影響が大きい<sup>62</sup>)。

ポリマーの物性に関しては、延伸フィルムの複屈折測定から主鎖の剛直性を示した Tsvetkov の報告<sup>63-65</sup>)、あるいは、力学的特性を評価した Andrianov の報告がある<sup>67</sup>)。

このポリマーは耐加水分解性に優れており、強度は、0.28-42 kg/cm<sup>2</sup>、伸びが、3-10%で、可塑剤を添加すると、柔軟性が出てくる。また、その他の特徴としては、誘電損失が小さい、耐電圧性や耐コロナ性がある、撥水性である<sup>67</sup>)等があげられる。分解温度は、空気中で525°C と高く、高耐熱性絶縁材料としての用途が考えられている。

このポリマーの変性には、柔軟性付与を目的とした、1) 長鎖シロキサン単位の導入<sup>68</sup>)、2) ビニルシロキサン単位の導入<sup>61</sup>)に関する研究がある。また、耐熱性及び金属やガラス等の基質との接着性の改良を目的とした、1) 主鎖への金属原子の導入<sup>60</sup>)、2) アルミニウム粉末のブレンド<sup>61</sup>)等に関するものが知られている。後者の研究は、アルカリ触媒により得られるポリマーは、その末端が籠型で、シラノール基を有しておらず、加熱硬化時に架橋が起こらない<sup>69</sup>)。従って、セラミック封止半導体素子等の保護膜、耐熱絶縁ワニス等への用途に用

いる場合、ガラス及び金属等への接着性がほとんどなく、使用できないという指摘に基づいている。

また分子量10万以下の低分子量ポリシルセスキオキサンは、高分子量体と比べると耐熱性が低く<sup>70</sup>)、低分子量物の除去も問題点の一つである。

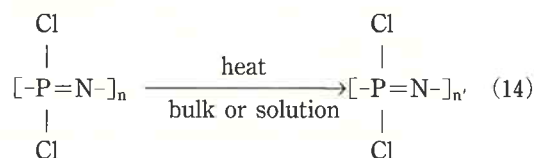
### 3. リン系半無機高分子

リン系の無機高分子は種々のものがある。ここでは特に、その多彩な機能性に注目が集まり、活発な研究が行われているポリオルガノホスファゼンと、磁性に関する研究が行われているポリメタルオルガノホスフィネートの2種類のポリマーに絞って概説する。

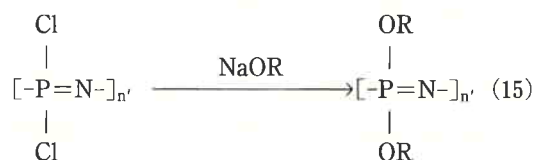
#### (1) ポリオルガノホスファゼン

ポリオルガノホスファゼンはポリジクロロホスファゼンの活性塩素をアルコキシド、アミン類で置換して得られる<sup>71</sup>)。ポリジクロロホスファゼンは一般に、環状三量体のヘキサクロロシクロトリホスファゼンを主成分とする環状のクロロシクロホスファゼン混合物を単量体として用いて、加熱下での塊状重合<sup>72</sup>)、あるいは溶液重合を行うことによって得られる。

これらの一連の反応を式(14)から式(15)に示した。

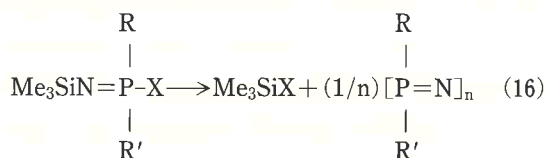


$$n=3-10, n' \geq n$$



R=alkyl, fluoroalkyl, phenyl etc.

また、Neilson<sup>73</sup>)は式(16)の新規なモノマーを用いた重合方法を報告しているが、得られるポリマーの分子量は低い。しかし、P-C結合を有するポリホスファゼンが得られるという特徴がある。



R, R' = alkyl, aryl, fluoroalkoxy, alkoxy, aryloxy

X=F, Br, NMe<sub>2</sub>, OSiMe<sub>3</sub>, OMe

オリゴマーの合成方法に関する種々の方法が報告されているが、式(17)から(18)に示したものが一般的である。重合には、重合性を考えると、環状オリゴマーとしては、3~4量体を用いるのがよい。しかし、オリゴマー中には、一般に4量体以上の環状オリゴマーや線状オリゴマーも存在する。従って、特に3量体純度の高いオリゴマーが必要となる。この点については、触媒検討により3量体及び4量体含有量が92から99.7%<sup>74)</sup>、また収率に関しても90%以上<sup>75-78)</sup>のものが得られている。



環状3量体の重合は、Stocks<sup>72)</sup>らの報告を初めとして、その後触媒等に関する多くの改良研究が行われてきた。たとえば、重合触媒にルイス酸<sup>79)</sup>、有機アルミニウム化合物<sup>80)</sup>、スルホン酸エステル類<sup>81)</sup>、アルコキシ置換環状ホスファゼン<sup>82)</sup>等を用いるという報告がある。その他に、環状オリゴマーに残存する痕跡量の五塩化燐あるいは重合系に存在する水は、重合禁止剤となる<sup>83)</sup>という報告や、逆に0.1%以下の水は重合触媒作用がある<sup>83)</sup>という報告がある。

このようにして得られる、ポリジクロロホスファゼンは、当初ゲルの生成という問題があったが<sup>84)</sup>、上記の触媒検討により解決された。このポリジクロロホスファゼンは、優れた応力緩和挙動を示す。しかし、加水分解性があるので工業材料として使用できないという欠点があった。

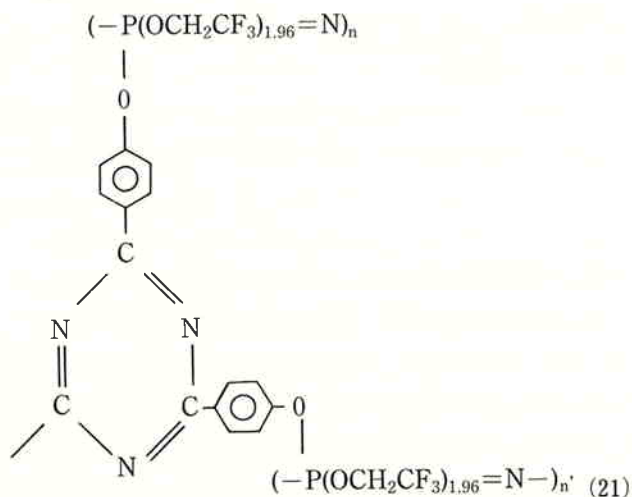
この点に関し、Allcockら<sup>71,85)</sup>は、ポリジクロロホスファゼンの塩素をアルコキシド類やアミン類で置換してポリオルガノホスファゼンにすると、加水分解性がなくなるを見出した。この加水分解性の克服が、ポリホスファゼンが工業材料として利用される道を開いた。

この置換反応は、ポリジクロロホスファゼンのベンゼンあるいはテトラヒドロフラン溶液をアルコキシド類の溶液中に滴下させて行う<sup>71,85)</sup>。

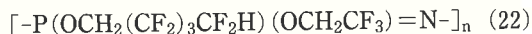
得られるポリオルガノホスファゼンは、側鎖置換基によって物性が異なり、エラストマー<sup>71,85)</sup>、熱可塑性樹脂<sup>86-88)</sup>及び樹脂<sup>89,90)</sup>となる。たとえば、そのガラス転移点が、約-84°C~22°C、その融点が、約330°C~390°Cの範囲にある種々のポリマーが得られる。

また、このポリホスファゼンの酸素指数は、側鎖の種類によって異なるが、25から40の範囲にあり<sup>91)</sup>、自己消

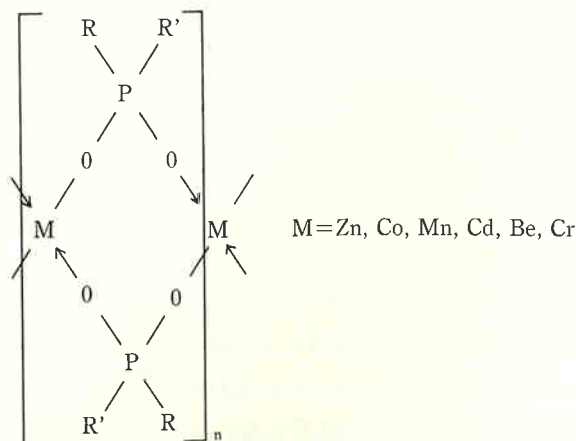
火性を有している。さらに、分解温度も側鎖構造により異なる。たとえば、側鎖がフルオロアルコキシ基あるいはアリルオキシ基で異なり、各々300°C、400°Cの分解温度を有する。しかし、パラシアノフェノキシ側鎖を架橋点として導入し、トリアジン環を形成させた、式(21)のポリマーでは耐熱性が向上し、重量が10%減量する温度は420°Cとなる<sup>92)</sup>。



ポリオルガノホスファゼンの側鎖が単一の場合、ポリマーは一般に半結晶性を示す。しかし、ランダム性を導入するとエラストマーとなる<sup>93)</sup>。この場合、一般的には、式(22)に示したような2種類の異なったフルオロアルキル基を導入する。また、架橋は、フルオロアルキル基中の末端水素を架橋点として利用した、パーオキサイド加硫が行われる。加硫は一般に160から170°Cで、30分間行い、さらにポストキュアを100°Cで24時間行う。このようにして得られる架橋物は、引張強度で10から100 kg/cm<sup>2</sup>、破断伸びで100から400%という物性を示す。



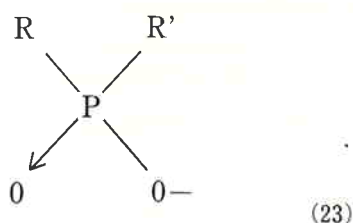
## (2) ポリオルガノメタルホスフィネート



このポリマーに関する研究は、Blockら<sup>94)</sup>によるも



のが最初であり、その目的は耐熱性高分子を得ることであった。そこで、配位高分子が耐熱性に優れている点に注目して、上記のような高分子を合成することを試みた。ここで、金属とキレートを形成する化合物として、式(23)のリン系オキソアニオンを用いている<sup>94)</sup>。



このアニオンを用いた理由は、1) ドナー原子が酸素であり、耐酸化安定性がある、2) ドナー原子が2個しかないので、ポリマーの分岐が抑制される、3) 電荷が-1価であり、電気的に中性な、すなわち安定なポリマーが得られるという3点を挙げている。

このポリマーの合成方法は次の通りである。単量体には、式(24)に示した、種々の金属化合物(主に金属ハライド)と式(25)の有機ホスフィン酸やそのアルカリ金属塩を用いる。



M=Zn, Cd, Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Ti, Al

a=valency of metal M

m=number of organic ligand (L)

X, Y=halogen, acac, CO<sub>3</sub>, alkyl

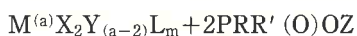
L=organic ligand



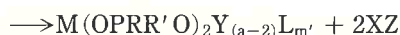
R, R'=alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy

Z=Na, K, Li

重合方法としては塊状重合、溶液重合、界面重合等を用いる<sup>95-98)</sup>。しかし、塊状重合では、低融点の金属モノマーしか用いることができない為、式(26)に示した、アルコール系溶媒中での溶液重合が検討された。

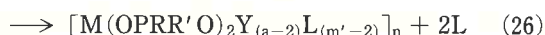


#### 1. bisphosphinatometal formation



$$m \geq m'$$

#### 2. dimerization-polymerization



R, R'=alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy,

しかし、環状低分子量オリゴマーしか得られなかった。これはこのオリゴマーがアルコール系溶媒に不溶なためであり、その後ベンゼン/水系等の界面重合系も検討さ

れたが、高分子量体にならなかった。

その後、Block<sup>94,99-101)</sup>らは、このオリゴビスオルガノホスフィナト金属を単離し精製した後、クロロホルム等に溶解させ加熱することにより、高分子量化を図った。しかし、重合速度が遅く、オリゴマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.05のものを、 $[\eta]$ が0.5の高分子量体にするのに数十時間かかっている。

山川、林ら<sup>102)</sup>は金属がCrのポリオルガノメタルホスフィネートについて、重合方法の改良を試みた。この重合方法をFig. 8に示す。この重合方法により、重合時間が4時間から10時間で $[\eta]$ が0.4から0.5のポリマーが得られることがわかった。

ポリマーの耐熱性及び性状は側鎖有機基によって変る<sup>103-104)</sup>。有機基がアリール基の場合、分解温度は400から500°Cであり、一方アルキル基にすると、2百数十度と低い。金属がZnの時の有機基と分解温度の関係はTable 2に示す。

性状に関しては、2種の長鎖アルキル基を導入し、共重合体にランダム性を与えると、かなりの柔軟性を示す<sup>105)</sup>。また、リン系可塑剤を添加すると、有機基がアリールの場合でも柔軟なフィルムが得られることがわかっている。

ポリマーの構造に関しては、Wilkes<sup>106)</sup>、Giancotti<sup>107-108)</sup>らの報告、さらに側鎖の立体障害に関する一連の報告がある<sup>109,110)</sup>。磁気的性質についても、Cini<sup>111)</sup>を初めとする一連の報告がある<sup>112,113)</sup>。

また、チタン等の四価の金属を主鎖に有するチタニウムホスフィネートポリマーに関する幾つかの報告もある。この場合、ゲル化を防止するためにカテコール等の有機キレート<sup>114)</sup>やジホスフィン酸等の半無機キレート<sup>115)</sup>を用いているが、その耐熱性は低い<sup>94)</sup>。また、ジルコニウムホスフィネート<sup>116)</sup>をコーティング材として用いるという報告もある。

## 4. おわりに

半無機高分子の研究はかなり長い歴史をもち、多種多様なポリマーが研究されてきた。しかしながら、それらのポリマーの多くは物性上あるいは合成上の問題があって、研究が中断あるいは中止されたものが多く、現在まで研究が継続されているものは非常に少ない。

半無機高分子を開発する目的は、有機系ポリマーにない優れた性質(耐熱性、難燃性、耐薬品性、良好な電気特性)を有する材料を開発することにある。半無機系高分子は有機基を有するため、有機系ポリマーと同様に熱