

—小特集 無機質系塗料・コーティング材—

ギ酸を用いた加水分解重縮合によるポリシルセスキオキサンとの合成とその有機-無機ハイブリッドコーティングフィルムへの応用

郡司天博^{*,†}・鈴木雄大^{*}・松本亜矢子^{*}・加藤 剛^{*}・
村上智紀^{*}・速水良平^{*}・山本一樹^{*}・塚田 学^{*}^{*}東京理科大学理工学部先端化学科 千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)[†] Corresponding Author, E-mail: gunji@rs.noda.tus.ac.jp

(2019年5月30日受付, 2019年8月5日受理)

要 旨

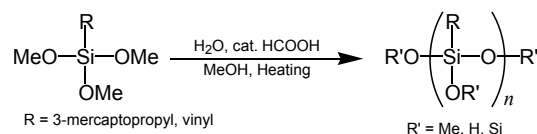
ギ酸を触媒とする3-メルカプトプロピル (トリメトキシ) シランおよびトリメトキシ (ビニル) シランの加水分解重縮合により、それぞれポリ (3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン) およびポリ (ビニルシルセスキオキサン) を合成した。これらの高分子化合物はゲル浸透クロマトグラフおよび核磁気共鳴により分析した。ほとんどのギ酸がギ酸メチルに変換されて排出されるため、これらは高い保存安定性を有する。さらに、この過程では大規模な合成が可能であった。シリコンウエハーへのスピコーティングと、これらの高分子化合物の側鎖をチオール-エン反応することにより、有機-無機ハイブリッドコーティング膜を調製した。その鉛筆硬度は3H~6Hであり、分子量に依存して変化した。

キーワード：ギ酸, 3-メルカプトプロピル (トリメトキシ) シラン, トリメトキシ (ビニル) シラン, スピコーティング, 鉛筆硬度

1. 緒 言

ポリシルセスキオキサン ($(\text{RSiO}_{3/2})_n$) は化学的および機械的性質に優れること、また、その有機基による官能性を付与することができることから、工業原料として広く利用されている¹⁻³⁾。このようなポリシルセスキオキサンは加水分解および縮合反応という二段階の反応により合成されることが多い。すなわち、クロロシランやアルコキシシランなどのシラン化合物を酸または塩基触媒存在下で加水分解し、次いでシラノール基の縮合反応によりシロキサン結合を形成する⁴⁻⁶⁾。酸触媒としては塩酸、硝酸および酢酸が広く使われており、ポリシルセスキオキサンに残留した触媒が縮合を進めるので生成物の保存安定性を低減し、低寿命とすることが知られている。一方、われわれは、塩酸を触媒とするアルコキシシランの加水分解重縮合を窒素気流下で行うことにより、保存安定性が高い可溶性ポリシルセスキオキサンが合成されることを報告した⁷⁻¹¹⁾。この方法では再現良く高分子量の可溶性ポリシルセスキオキサンを合成することができるが、重縮合の過程が反応容器の形状や容積に依存することから反応規模の拡大が難しい。

ギ酸は非ハロゲン系有機酸では最も単純な構造で強酸性であり、ギ酸やギ酸メチルの沸点も比較的低いことが特徴である。これまでに、ギ酸を触媒としてテトラエトキシシランとトリメトキシ (フェニル) シランからポリシルセスキオキサンゲルの生成がSharp¹²⁾とPanitz¹³⁾により報告されているが、ギ酸を触媒とする安定な可溶性ポリシルセスキオキサンの合成は検討されていない。本研究では、Scheme 1に従ってギ酸を触媒とするアルコキシシランの加水分解重縮合によりポリ (3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン) (PMPS) およびポリ (ビニルシ



Scheme 1 Preparation of poly(3-mercaptopropylsilsesquioxane) (PMPS) and poly(vinylsilsesquioxane) (PVS).

ルセスキオキサン) (PVS) を合成した。また、PMPSとPVSのチオール-エン反応により、シロキサンと有機鎖が架橋した有機-無機ハイブリッドコーティングフィルムの調製を検討したので、報告する。

2. 実 験

2.1 材料

メタノールは関東化学製のものをモレキュラーシーブス3A上で乾燥してから使用した。3-メルカプトプロピル (トリメトキシ) シラン (MPTMS)、およびトリメトキシ (ビニル) シラン (VTMS) は信越化学工業製のものを蒸留して使用した。ギ酸 (97%) は富士フィルム和光純薬製のものをそのまま使用した。テトラヒドロフランは関東化学製のものを乾燥してから使用した。フェニルビス (2,4,6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキサイド (BAPO) は東京化成工業製のものをそのまま使用した。

2.2 測定

核磁気共鳴 (NMR) は日本電子製JNM-ECP 300型により約24°Cで測定した。²⁹Siの共鳴周波数は59.70 MHzとした。化学シフトは内部標準法によりテトラメチルシランを0 ppmとし、緩和試薬としてトリシアセチルアセトナトクロムを添加した。ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) はPLgel 5 μm mix-Dカラ