

# 無共溶媒加水分解重縮合と熟成によって得られた 非晶質ポリ (*n*-アルキルシルセスキオキサン) 液体と固体の微視的規則構造

## Microscopic ordering in amorphous poly(*n*-alkylsilsesquioxane) liquids and solids

### synthesized by a cosolvent-free hydrolytic polycondensation and aging

首都大<sup>1</sup>、京大<sup>2</sup>、NIMS<sup>3</sup> ○梶原 浩一<sup>1</sup>、瀬戸 涼介<sup>1</sup>、金村 聖志<sup>1</sup>、小野寺 陽平<sup>2,3</sup>、小原 真司<sup>3</sup>

TMU<sup>1</sup>, Kyoto Univ<sup>2</sup>, NIMS<sup>3</sup> ○Koichi Kajihara<sup>1</sup>, Ryosuke Seto<sup>1</sup>, Kiyoshi Kanamura<sup>1</sup>,

Yohei Onodera<sup>2,3</sup>, Shinji Kohara<sup>3</sup>

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

**緒言** 我々は最近、酸触媒を少量含む 3 官能ケイ素アルコキシド-水混合溶液を熟成することで、アルコール等の共溶媒を使用せず、ポリシルセスキオキサン (poly(R-SQ); 一般式  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ ) 液体が合成できることを見出した [1, 2]。これらは親水的で、SiOH 基を多量に含むが重縮合は遅く、粘度は室温で 1 カ月間変化しない。今回、当該 poly(R-SQ) 液体 (R = Et, *n*-Pr, *n*-Bu) とその熱硬化体 (R = Et) の高エネルギー X 線回折測定を行い、微細構造を調べた結果 [3] を報告する。

**実験** ケイ素トリメトキシド: H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> をモル比 1 : 3 : 0.002 で混合した溶液を密閉容器中 20°C で 3 h 攪拌後、80°C で 1 日熟成した。液-液相分離した溶液の上層を抽出後、下層を 80°C で 1 日真空乾燥した。液体の一部は N<sub>2</sub> 中、200°C で 1 日熱処理した。X 線回折測定は、試料をシリカガラスキャピラリに充填し、SPRING-8 BL04B2 で 61.4 keV の X 線を用いて行った [4]。

**結果と考察** Poly(R-SQ) 液体 (R = Et, Pr, Bu) の密度はそれぞれ ~1.21, ~1.15, ~1.09 g cm<sup>-3</sup> であった。200°C で熱処理すると、poly(Et-SQ) は硬い固体、poly(Pr-SQ) はゴム状固体となり、poly(Bu-SQ) は粘度が増したものの液体であった。熱処理前後の密度に有意差はなかった。Fig. 1 に全構造因子  $S(Q)$  と全相関関数  $T(r)$  を示す。poly(R-SQ) 液体と poly(Et-SQ) 固体はいずれも  $Q \approx 0.5 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  に強く鋭いピーク  $Q_0$  を与え、 $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$  では *a*-SiO<sub>2</sub> と類似した  $S(Q)$  を示した。 $Q_0$  に対応する周期  $d \equiv 2\pi/Q$  は R = Et, Pr, Bu に対しそれぞれ ~9.4, ~10.4, ~11.8 Å であり、poly(Et-SQ) 液体と固体で違いはなかった。これらの値は立方体型 8 量体  $(\text{RSiO}_{3/2})_8$  単結晶での Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> ケージ間隔と符合していることから、本手法による poly(R-SQ) 液体と固体は、

Si-O 網目を主体とするシリカリッチ領域がアルキル基リッチ領域によって周期的に隔てられた規則構造をもつこと、poly(R-SQ) 液体の高い粘度安定性はこの規則構造に由来することが示唆される。

[1] A. Sakuragi, Y. Igarashi, K. Kajihara, and K. Kanamura, Dalton Trans. **45**, 3151 (2016).

[2] Y. Fukuda, K. Kajihara, S. Kakinoki, J.-H. Jang, H. Yoshida, and K. Kanamura, Dalton Trans. **45**, 15532 (2016).

[3] K. Kajihara, R. Seto, K. Kanamura, Y. Onodera, and S. Kohara, Phys. Status Solidi A **216**, 1800475 (2019).

[4] S. Kohara, K. Ohara, H. Tajiri, C. Song, O. Sakata, T. Usuki, Y. Benino, A. Mizuno, A. Masuno, J. T. Okada, T. Ishikawa, and S. Hosokawa, Z. Phys. Chem. **230**, 339 (2016).

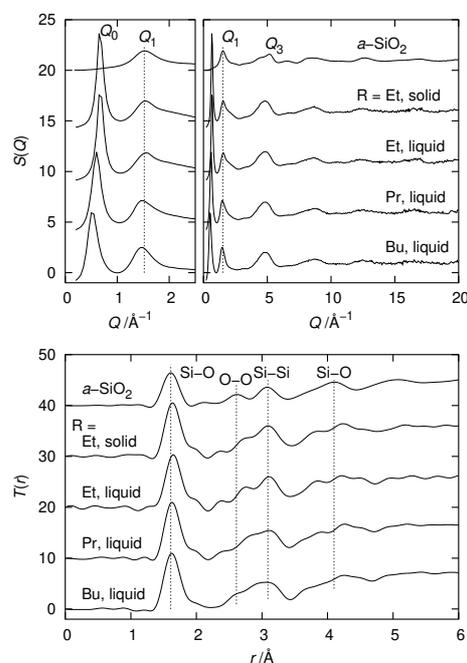


Fig. 1: Total structure factor  $S(Q)$  (top) and total correlation function  $T(r)$  (bottom) of poly(R-SQ) liquids, poly(Et-SQ) solid, and *a*-SiO<sub>2</sub>. In the top panel  $S(Q)$  at  $Q \leq 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  are magnified in the left figure.