

## 論文・Paper

## 金属アルコキシドを原料とするゾル・ゲル法による ガラスの製造—— $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解途上で生成する シロキサンポリマーの形態

神谷寛一・横尾俊信・作花済夫\*

( 三重大学 工学部 工業化学科 )  
\* 京都大学化学研究所

$\text{SiO}_2$  ガラスを作ることを目的としてシリコンテトラエトキシド  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  を加水分解する過程で生成するシロキサンポリマーの形態を調べた。反応途上にある重合体をトリメチルシリル化によって安定なものとして単離し、その数平均分子量  $\overline{M}_n$  と極限粘度  $[\eta]$  を測定した。 $\overline{M}_n$  と  $[\eta]$  の関係、 $[\eta] = K\overline{M}_n^a$  から指数  $a$  を定めシロキサンポリマーの形態を考察した。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対し、加える水のモル比  $r$  が 1.0 及び 2.0 の溶液については  $a$  は 0.75 及び 0.64 で、溶液中の重合体が線状であると考えられた。 $r=20.0$  の溶液では  $a=0.34$  であり、この溶液では 3 次元のあるいは球状に成長した重合物が生成していると判断できた。 $r=5.0$  の溶液では反応初期には  $a=0.55$  で、線状重合体が生じるが、その後  $a$  は 0.23 となることからそれが成長して 3 次元になることが分った。これらの結果は以前に報告した実験事実からの予測、すなわち少ない量の水で  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  を加水分解すると、えい糸性が見られることから線状重合物が生成していること、また多量の水で加水分解すると、えい糸性を示すことなく寒天状ゲルになることから 3 次元の又は球状重合物が生成していると考えたこととよく一致した。 (1983 年 8 月 4 日受付)

### Preparation of Oxide Glasses from Metal Alkoxides by Sol-Gel Method —Investigation on the Type of the Siloxane Polymers Produced in the Course of Hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Kanichi KAMIYA, Toshinobu YOKO and Sumio SAKKA\*

( Department of Industrial Chemistry,  
Faculty of Engineering, Mie University  
Kamihama-cho, Tsu-shi 514  
\* Research Institute for Chemistry, Kyoto University )

The type or shape of the polymers produced in the course of hydrolysis of silicontetraethoxide  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  has been investigated. Four solutions in the  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH-HCl}$  system were prepared. In those solutions the molar ratios of water to  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $r$ , were 1.0, 2.0, 5.0 and 20.0, respectively, while the ratio of HCl to the alkoxide was kept constant at 0.01. The polymerized products or siloxane polymers were trimethylsilylated and subjected to the measurements of number-average molecular weight  $\overline{M}_n$  and intrinsic viscosity  $[\eta]$ . Based on the relation between  $\overline{M}_n$  and  $[\eta]$ , namely,  $[\eta] = K\overline{M}_n^a$  where  $K$  and  $a$  are constants, type of the siloxane polymer was discussed. The exponent  $a$ 's for solutions with  $r$ 's of 1.0 and 2.0 were 0.75 and 0.64, respectively, showing that linear polymers are produced in those solutions. The exponent  $a$  for the solution with  $r$  of 20.0 was 0.34, corresponding to the three-dimensional or spherical polymer. Intermediate value of  $a$  was obtained for the solution with  $r$  of 5.0. These results corresponded with the authors' previous assumption that the occurrence of spinnability in a  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  solution containing a small amount of water is closely related to the formation of linear polymers in the course of hydrolysis. [Received August 4, 1983]

**Key-words** : Sol-gel method, Metal alkoxide, Glass, Viscosity, Molecular weight, Trimethylsilylation

## 1. 緒 言

$M(OR)_n$  ( $M$  は金属,  $R$  はアルキル基) で表される金属アルコキシド (又は金属アルコレート) の加水分解によるゲル化を利用してこれまでに多くの酸化物系ガラスが作られている<sup>1),2)</sup>. ゲルからガラスへの転換は対応するガラスの転移点付近までの比較的低い温度で加熱することにより行われる.

著者ら<sup>3)</sup>は, アルコキシドの加水分解<sup>\*1</sup>条件, 特に原料のアルコキシドに対し添加する水の量を調節することにより, 繊維, フィルム及び塊状のガラスを作るのに適したゾル (加水分解によって生成する重合体溶液) を作ることができることを経験的に示した. すなわち, アルコキシドに比較的少量の水を添加して加水分解すると, その途上で粘調でえい糸性を示す溶液が得られ, 繊維が紡糸でき, それを加熱することによりガラス繊維が得られた. また多量の水を添加すると加水分解途上で溶液はえい糸性を示さないが, 弾力性のある寒天状ゲルに固化し, それは加熱によってもこわれにくく, 比較的容易にバルクガラスとすることができた. 後者の事実は他の研究者<sup>4),5)</sup>によっても確認されている. 著者ら<sup>6)</sup>はこれら実験事実及び粘度の変化に基づいて, えい糸性を示す溶液中には加水分解過程で線状重合体が生成し, 寒天状ゲルが得られる溶液では 3 次元網目状あるいは球状の重合体が生成すると予想した.

本研究では, 上記のことをより詳しく調べるため,  $Si(OC_2H_5)_4$  を原料としモル比で 1.0~20.0 倍の種々の量の水を添加して加水分解し, 溶液がゲル化するまでの間で採取したシロキサンポリマーの分子量と極限粘度  $[\eta]$  を測定し, 両者の間の関係から各溶液中に含まれる重合体の形態を調べた.

## 2. 実 験

### 2.1 $Si(OC_2H_5)_4$ - $H_2O$ - $C_2H_5OH$ 溶液の調製と加水分解

表 1 に示す 4 種類の組成の  $Si(OC_2H_5)_4$ - $H_2O$ - $C_2H_5OH$  溶液を調製した. 以降  $Si(OC_2H_5)_4$  に対する水のモル比を  $r$  で表す. エチルアルコール  $C_2H_5OH$  はシリコンテ

Table 1. Compositions and properties of  $Si(OC_2H_5)_4$  solutions.

Solution	$Si(OC_2H_5)_4$ (g)	$H_2O$ $r^*$	$C_2H_5OH$ (ml)	Concentration of $SiO_2$ (wt%)	Spinn- ability	Time for gelling (h)
1	169.5	1.0	324	33.3	Yes	233
2	178.6	2.0	280	42.3	Yes	240
3	280.0	5.0	79	61.0	No	64
4	169.5	20.0	47	33.5	No	138

\* The molar ratio of added  $HCl$  to  $Si(OC_2H_5)_4$  is 0.01

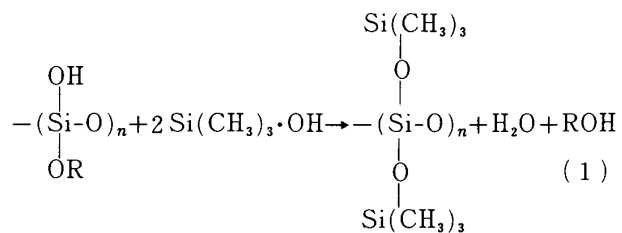
\*  $r$  is molar ratio of added  $H_2O$  to  $Si(OC_2H_5)_4$

\*1  $Si(OC_2H_5)_4$  が水と反応して最終的に  $SiO_2$  になる反応には加水分解と重合が含まれるが特に記述しないかぎり, 以降両者をあわせて加水分解と呼ぶ.

トラエトキシド  $Si(OC_2H_5)_4$  と  $H_2O$  の相互溶媒として用いた. 塩化水素の触媒として用い, その量は四つの溶液すべてに対して原料の  $Si(OC_2H_5)_4$  に対しモル比で 0.01 倍とした. 四つの溶液の pH はいずれも約 1 であった. 各成分の混合は既報の方法<sup>3),6)</sup>にしたがって行い透明な溶液とした. 各溶液を  $30^\circ C$  の空気恒温槽中に保持し, 加水分解反応を促進させた.

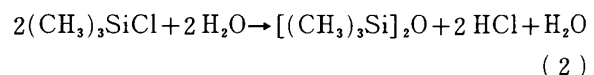
### 2.2 加水分解途上のシロキサンポリマーのトリメチルシリル化

各溶液の加水分解途上, ゲル化するまでの間の任意の時間に 5~8 回試料を採取し 2.3 節, 2.4 節に記す数平均分子量及び極限粘度測定に供した. 加水分解途上で生成するシロキサンポリマーは化学的に活性な未反応の  $OR$  基あるいは  $OH$  基を有しており, これらの基は分子量測定あるいは極限粘度測定に付随する操作中に更に重合する可能性があるため, トリメチルシリル化 (以下 TMS 化と略す<sup>7),8)</sup>) によって  $OR$ ,  $OH$  基をトリメチルシリル基- $OSi(CH_3)_3$  でキャッピングして ((1)式) 安定なものとした.



$OH$  基あるいは  $OR$  基の TMS 化はトリメチルクロロシラン  $(CH_3)_3Si-Cl$  あるいはヘキサメチルジシロキサン  $(CH_3)_3 \cdot Si-O-Si \cdot (CH_3)_3$  (以下 TMC, HMDS と略記する) の加水分解によって生成する  $Si(CH_3)_3OH$  との反応によって (1) 式のようにキャッピングされる. この反応によって元の重合体の形態は 80~90% 維持されることが知られている<sup>7)</sup>.

本実験では, TMS 化剤として TMC 及び HMDS を用いた. TMC を TMS 化剤としたときには TMC 60 ml, 蒸留水 50 ml, イソプロパノール 50 ml を 300 ml 容量マイヤーフラスコに入れ 1~2 時間かくはんした. このとき TMC は次式 (2) 式にしたがって加水分解されヘキサメチルジシロキサン (HMDS),  $HCl$  と  $H_2O$  の混合液が得られる.



この混合液に加水分解途上の  $Si(OC_2H_5)_4$ - $H_2O$ - $C_2H_5OH$  溶液から採取した溶液 10 ml を加え, 室温で 2 日間かくはんし反応させた. 反応後分液ロートで 2 層に分離し, 下層をすて上層部の TMS 化されたアルコキシド重合体溶液を体積比 1:1 の水・プロパノール混合液で 2 回洗浄し, その後  $110^\circ C$  の乾燥器で未反応 HMDS を蒸発させた.

HMDS を TMS 化剤として用いたときは, HMDS 20 ml と 35% 濃塩酸 15 ml, 蒸留水 12.5 ml とイソプロパノール 30 ml を 300 ml 容マイヤーフラスコで 1 時間かくはんし, その混合液に加水分解途上のアルコキシド溶液を加え室温で 2 日間かくはんし TMS 化した. 以下 TMC を用いたときと同様にして TMS 化したシロキサンポリマーを得た. 結果の項で詳しく述べるが, 上記二つの方法で TMS 化した場合, 得られる重合体の分子量, 極限粘度の値はよく一致したので本実験では主に TMC を TMS 化剤として用いた.

### 2.3 TMS 化したシロキサンポリマーの分子量測定

試薬特級のベンゼン (和光純薬工業社製) 30 ml を溶媒とした. 温度測定はベックマン温度計を用い  $0.01^{\circ}\text{C}$  の精度で行った. TMS 化した重合体を含む溶液の凝固点とベンゼンの凝固点の差, すなわち凝固点降下  $\Delta T_f$  を求め, 以下の式にしたがって数平均分子量  $\bar{M}_n$  を求めた.

$$\bar{M}_n = K_f \cdot 1000 \cdot g / (G \times \Delta T_f) \quad (3)$$

ここで  $g$  は重合体の重量,  $G$  はベンゼンの重量,  $K_f$  は定数 (ベンゼンの場合 5.12) である. 濃度が 1.0~5.0 wt% の間にある 3~6 種の溶液について (3) 式から  $\bar{M}_n$  を求め, 一例として図 1 に示すように濃度と分子量の関係を濃度 0 に外そうして重合体の数平均分子量とした. 図中各直線に付した数字はゲル化時間を 1.0 とした相対反応時間  $t/t_g$  の値である. この方法で数万までの分子量を測定した.

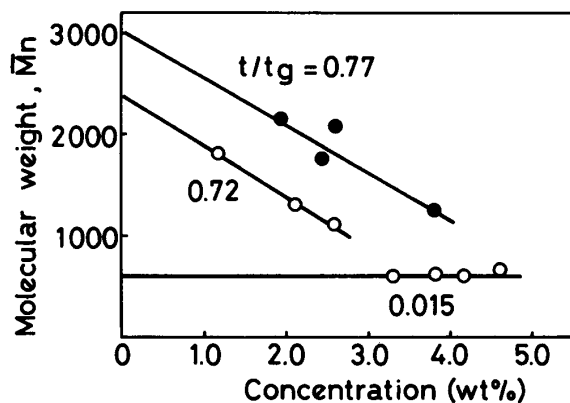


Fig. 1. Examples of the measurement of molecular weight of the trimethylsilylated siloxane polymer for solution 2 by cryoscopic method.

### 2.4 極限粘度 $[\eta]$ の測定

TMS 化したシロキサンポリマーの濃度が 0.1 g/dl~10 g/dl である数種のベンゼン溶液の粘度を測定した. 測定にはオストワルド粘度計を用い  $25^{\circ}\text{C}$  で行った. 各溶液の粘度の純溶媒ベンゼンの粘度に対する相対粘度  $\eta_{rel}$  を求めた. 相対粘度  $\eta_{rel}$  から比粘度  $\eta_{sp} (= \eta_{rel} - 1)$  を求め還元粘度  $\eta_{sp}/C$  に換算した.  $\eta_{sp}/C$  を重合体濃度に対してプロットし, 得られる直線を濃度 0 に外そうし,

極限粘度  $[\eta]$  を求めた.

## 3. 実験結果

### 3.1 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液の性質

表 1 に示す四つの溶液は既に報告したように, 加水分解反応の進行につれて粘度を増し, 表中に記したそれぞれのゲル化時間にゲル化した. 溶液 3 のゲル化時間が短いのは, この溶液の  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  濃度が他に比べ大きいと考えられる. 加水分解のため添加した水の量が  $r = 1.0$  及び  $2.0$  である溶液 1 と 2 は加水分解途上, ゲル化直前に, えい糸性を示し, それら溶液から繊維を紡糸できた. 水の量が原料に対し  $r = 5.0$  及び  $20.0$  である溶液 3, 4 は, えい糸性を示すことなく固化した. 一方溶液 1 及び 2 が固化してできたゲルは室内に放置しておくこと次第に細く割れたが, 20 倍の水を加えた溶液 4 から生じたゲルは塊状であった. 溶液 3 のゲルは 1, 2 と同様室内に放置しておくこと細かく割れた.

### 3.2 TMS 化した重合体の分子量

表 2 に溶液 1, 3 及び 4 から採取され TMS 化されたシロキサンポリマーの分子量と, 状態を示す. 分子量が小さいときは液体であったものが, 分子量が約 1500 になると室温では固体,  $100^{\circ}\text{C}$  では液体となった. また分子量が更に大きくなると室温,  $100^{\circ}\text{C}$  の両温度において固体であった. TMS 化された重合体はいずれも透明でかつ均質であった.

図 2 に各溶液に対し, TMS 化した重合体の数平均分子量  $\bar{M}_n$  の時間に伴う変化を示す. 各溶液についての変化を比較しやすいように横軸の時間は, 相対時間  $t/t_g$  で表してある. 図中の各曲線に付した数字は  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対する水のモル比  $r$  である. 添加する水の量が増加するにつれて分子量の時間に伴う増大はより急激になっている. 相対時間が小さいところで,  $r = 1.0$  及び  $2.0$

Table 2. Properties of trimethylsilylated siloxane polymers obtained in solutions 1, 3 and 4.

$t/t_g$	$\bar{M}_n$	Physical state	
		at $25^{\circ}\text{C}$	at $100^{\circ}\text{C}$
<b>Solution 1</b>			
0.002	800	Liquid	Liquid
0.66	1400	Liquid	Liquid
0.83	1900	Solid	Liquid
0.91	2300	Solid	Liquid
0.96	4300	Solid	Liquid
<b>Solution 3</b>			
0.03	1200	Liquid	Liquid
0.39	1500	Solid	Liquid
0.70	3800	Solid	Solid
0.79	5200	Solid	Solid
0.82	8600	Solid	Solid
0.85	32000	Solid	Solid
<b>Solution 4</b>			
0.014	1700	Solid	Liquid
0.17	3900	Solid	Solid
0.26	4500	Solid	Solid
0.41	25500	Solid	Solid

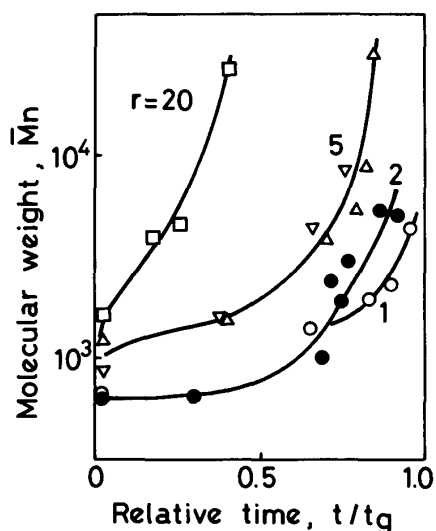


Fig. 2. Change of number-average molecular weight  $\bar{M}_n$  of the trimethylsilylated siloxane polymer with relative time  $t/t_g$  ( $t_g$  is the gelling time) for  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  solutions with different  $r$ 's. The marks  $\Delta$  and  $\nabla$  for the solution with  $r$  of 5.0 correspond to the polymers trimethylsilylated with trimethylchlorosilane (TMC) and hexamethyldisiloxane (HMDS), respectively.

と水の少ない溶液 1, 2 で分子量は 650~800 である。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  単量体を TMS 化したときの分子量は化学式  $\text{Si}(\text{O}-\text{SiMe}_3)_4$  から求まる 384 に近い値であったことから考えると、短時間で 2~3 量体程度にまで重合が進んでいることが分る。これら二つの溶液についての分子量増加は相対時間が 0.5 付近までは見られない。反応の極く初期にある程度重合が速く進む傾向は  $r=5.0$  及び 20.0 の溶液についても見られる。

$r=5.0$  である溶液 3 については、二つの記号  $\Delta$  と  $\nabla$  とで分子量変化を示してある。 $\Delta$  及び  $\nabla$  はそれぞれ TMC 及び HMDS で TMS 化した重合体の分子量に対応している。両方法による差はほとんど見られない。

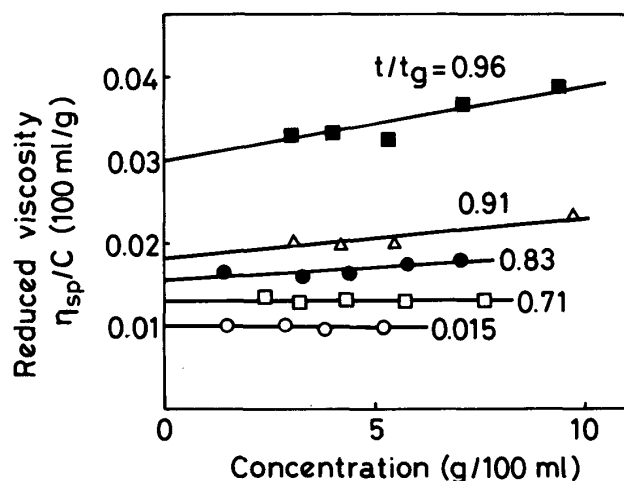


Fig. 3. Relations between reduced viscosity  $\eta_{sp}/C$  and concentration of the trimethylsilylated siloxane polymers for solution 1 with  $r$  of 1.0.

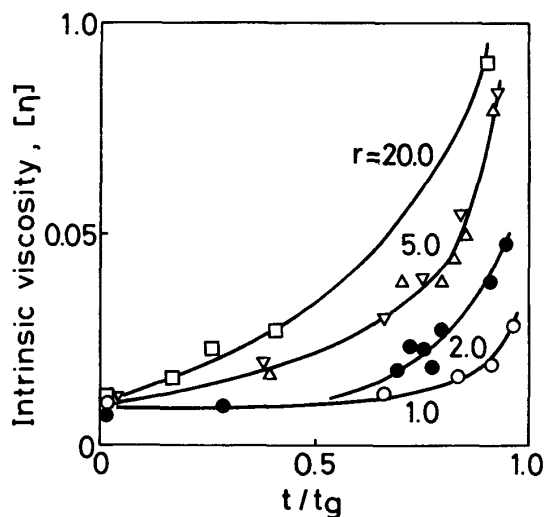


Fig. 4. Change of intrinsic viscosity  $[\eta]$  with relative time  $t/t_g$  for  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  solution with different  $r$ 's.

### 3.3 重合体の極限粘度

図 3 に例として溶液 1 に対して TMS 化したシロキサンポリマーの還元粘度  $\eta_{sp}/C$  と重合体濃度  $C$  の関係を示す。図中各線に付した数字は相対時間  $t/t_g$  である。図 4 に、四つの溶液に対して、TMS 化したシロキサンポリマーの極限粘度  $[\eta]$  の相対時間  $t/t_g$  に伴う変化を示す。図中の曲線に付した数字は図 2 のときと同様に  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対する水のモル比  $r$  である。いずれの溶液においても、重合体の  $[\eta]$  は反応時間とともに、最

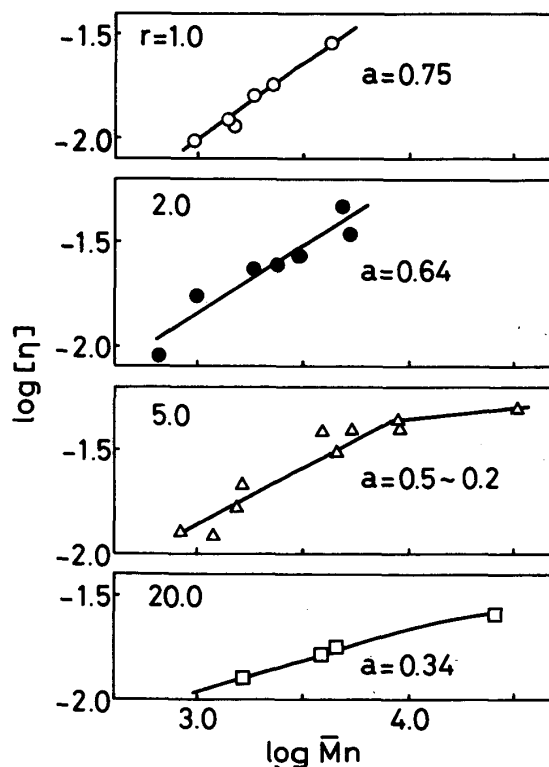


Fig. 5. Relations between number-average molecular weight  $\bar{M}_n$  and intrinsic viscosity  $[\eta]$  of the trimethylsilylated siloxane polymers for the  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  solutions with different  $r$ 's.

初はゆっくりと、そしてゲル化が近づくにつれて急激に増加している。また添加した水の量の増加につれて  $[\eta]$  の増加の割合も大きくなっている。  $r=5.0$  の場合、二つの記号  $\Delta$ ,  $\nabla$  で  $[\eta]$  の変化が示されているが、図3と同じように TMS 化剤が異なるものに対応している。TMS 化剤として TMC を使った場合 ( $\Delta$  印) と HMDS を使った場合 ( $\nabla$  印) とで  $[\eta]$  の変化に差は認められない。

### 3.4 数平均分子量と極限粘度との関係

四つの溶液について、分子量  $\overline{M}_n$  と極限粘度  $[\eta]$  の両対数プロットを図5に示す。溶液1, 2及び4では両者の間に比較的良好な直線関係が見られる。最小二乗法で求めた直線のこう配  $a$  は図中に示すようにそれぞれ 0.75, 0.64 及び 0.34 であった。溶液3では  $\log \overline{M}_n$  が 3.7 付近まではこう配 0.55 の直線で近似され、それより  $\overline{M}_n$  が大きくなるとこう配は 0.23 となった。

## 4. 考 察

一般に高分子溶液の極限粘度  $[\eta]$  と分子量  $\overline{M}_n$  との間には次式が成立することが知られている<sup>9), 10)</sup>。

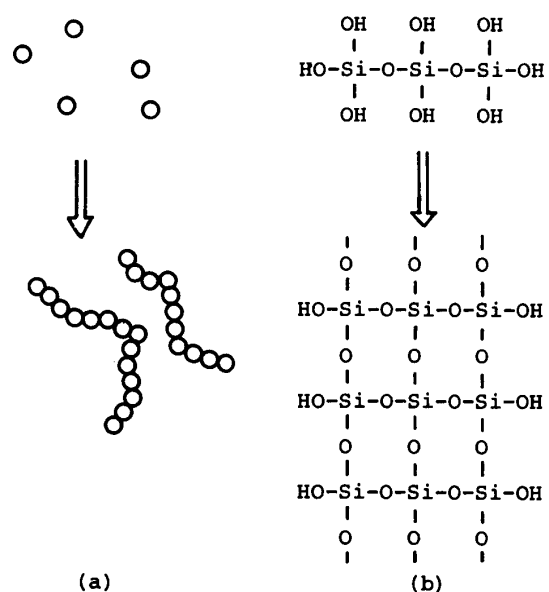
$$[\eta] = K \overline{M}_n^a \quad (4)$$

ここで  $K$  は高分子の種類、溶媒、温度によって定まる定数である。指数  $a$ , すなわち  $\log [\eta]$  を  $\log \overline{M}_n$  に対してプロットして得られる直線のこう配は 0~2.0 の値をとり、溶液中に含まれる高分子の形態によって変化する。すなわち、球状剛体粒子に対しては  $a=0$ 、屈曲性のある鎖状(線状)高分子に対しては  $a=0.5\sim 1.0$  として屈曲性に乏しいかあるいは剛体棒状高分子に対しては  $a=1.0\sim 2.0$  となる。シロキサン結合 ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) を含む高分子で、線状のポリジメチルシロキサン(シリコーンの一種)に対し  $a=0.5$ 、分枝したり架橋結合をもつポリジメチルシロキサンに対し  $a=0.21\sim 0.28$ 、また球状のポリケイ酸に対し  $a=0.3$  となる報告例<sup>11)</sup>がある。Abe and Misono<sup>11)</sup>は、メタケイ酸塩をエステル化してポリシロキサンを作り、元素分析の結果からその重合体がはしご状重合体であると予想し、(4)式の関係から得られる  $a$  が 1.23 であることを示した。以下この関係を利用して本実験の結果を考察する。図5に示すように、本実験で用いた四つの  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶液について、TMS 化されたシロキサンポリマーの  $[\eta]$  と分子量、それぞれの対数の間には比較的良好な直線性あるいは直線の重ね合わせが見られる。直線のこう配  $a$  は  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に添加した水の量  $r$  とともに系統的に変化している。 $r$  値が 1.0 である溶液1では、 $a=0.75$  であり、分子量の増加に対してシロキサンポリマーが線状に成長している。言い換えれば線状重合体が含まれていると考えられる。 $r$  値が 2.0 である溶液2では、 $a=0.64$  で、溶液1のときと比べやや小さくなっているが、やはり線状重合

**Table 3.** The exponent  $a$ 's for the siloxane polymers, properties of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  solutions and shape of the resultant glasses.

Solution	$\text{H}_2\text{O}$ $r$	$a$	Type of polymer	Spin- ability	Shape of the glasses	
					Fiber	Bulk
1	1.0	0.75	Linear	Yes	Yes	No
2	2.0	0.64	Linear	Yes	Yes	No
3	5.0	0.5 ~	Branched	No	No	No
		0.2	Three-dimensional			
4	20.0	0.34	Three-dimensional Spherical	No	No	Yes

体が含まれていると考えることができる。 $a$  がやや小さくなっているのは、重合体がある程度分枝していることを示すものであろう。 $r=5.0$  の溶液3については加水分解の前段階では  $a=0.55$  であり、終段階では  $a=0.23$  である。このことは反応の始めのうちは分子量の増加とともに重合体は線状に成長しているが、終段階すなわちゲル化に近い段階でそれが3次元のあるいは球状に成長していることを示唆している。水の添加量の多い溶液4では  $a=0.34$  となり、この場合、溶液中には3次元のあるいは球状に成長した重合体が含まれていることが分る。表3に本実験の結果をまとめて示す。加水分解途中で、えい糸性が見られ、繊維を紡糸することのできる溶液1及び2では、線状重合体が含まれていると考えことができ、繊維を紡糸できず、塊状ゲルが得られる溶液4では3次元的に発達した重合体が生成していることが分る。また紡糸もできず、大きな塊状のゲルも得られない溶液3では、 $[\eta]$  と  $\overline{M}_n$  の関係も両者の中間状態にある。繊維が紡糸できる場合でも水の添加量が増すと、えい糸性は小さくなることを以前経験的に知った<sup>9)</sup>が、水の量が増すと(4)式で得られる指数が小さく



**Fig. 6.** Schematic representation of the formation of (a) linear siloxane polymers through coalescence of colloidal silica particles (1-3 nm in size) and (b) ladder polymers of three siloxane chains.

なっていることとよく対応している。

従来  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の加水分解過程で生成する重合体の形態については多くの研究例が報告されている<sup>12)</sup>。pH > 7 の塩基性側ではコロイド粒子が生成するというほぼ統一の見解が出されており、実際電子顕微鏡で球状粒子が観察されている<sup>13)</sup>。しかし pH < 7 の酸性側での加水分解重合過程については二通りの考え方がある<sup>11)</sup>。一つは図 6 (a) に示すように、まず 1~3 nm の球が生成し、それが合体して鎖状重合体を作るとするものと、他は図 6 (b) に示す 3 量体がりボン状に重合したはしご状重合体が生成するとするものである。後者に関し、Bechtold ら<sup>14), 15)</sup>は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対しモル比で 1.73~5.20 倍の水を含む溶液のゲル化時間の解析及び種々の反応時間に生成する重合体の元素分析を行い図 6 (b) に示したはしご状重合体が生成することを示した。この溶液から彼らは短くかつ弱いながらも繊維を得、また溶液の一方方向凝固法を用いて長い繊維を得ている。

以上のように  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の加水分解・重合過程には二通りの考え方があるが、現段階では本実験の結果がそのいずれに対応するかは結論できない。そのためにはなお元素分析、官能基の定量が必要であるが、いずれの考え方によるにしろ紡糸することができる溶液中には線状重合体ができていない点では変わりはない。従来の研究では水の添加量により  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の加水分解過程がどのように変わっていくかについて系統的に取り扱われているものはほとんどない。著者ら<sup>6)</sup>は、前報で加水分解途上の  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶液から重合体を単離することなく、それを含む溶液のままの粘性挙動から重合体の形態を推測した。本研究では重合体を単離し、その形を分子量と極限粘度の関係から調べた。その結果、水の添加量を変化させることによってえい糸性のある溶液からバルク状のゲルを与える溶液に至るまでの一連の系統的な事実を説明し得る系統的な重合体の変化を知ることができた。

## 5. 総 括

シリコンテトラエトキシド  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対する水のモル比  $r$  が 1.0, 2.0, 5.0 及び 20.0 である四つの  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{HCl}$  溶液について、加水分解反応の途上で生成するシロキサンポリマーの形態及びそれと溶液の性質の関連を調べた。安定化のためにトリメチルシリル化した重合体の分子量  $\overline{M}_n$  と極限粘度  $[\eta]$

を測定し、 $[\eta] = K\overline{M}_n^a$  の関係から求まる指数  $a$  を基に重合体の形態を考察し以下の結論を得た。

(1)  $r=1.0$  及び  $2.0$  の溶液に対しては指数  $a$  はそれぞれ 0.75 及び 0.64 であった。この値は反応途上で生成する重合体が線状であることを示すものであった。 $r=20.0$  の溶液に対しては  $a=0.34$  であり、重合体は 3 次元的あるいは球状であることが分った。 $r=5.0$  のときは反応の初期では重合体は線状に成長し、反応の進行につれて 3 次元的になることを示唆する  $a$  の変化が見られた。

(2) 著者らは従来から  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  を少ない量の水で加水分解すると溶液はえい糸性を示すことから、その溶液中に線状重合体が含まれること、多量の水を添加して加水分解したときはえい糸性が見られず寒天状ゲルになることから 3 次元的あるいは球状重合体が生成していることを予測してきたが、本実験の結果はこの予測とよく一致した。

## 文 献

- 1) K. Kamiya and S. Sakka, *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.*, **2**, 87(1977); S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 403-22 (1980).
- 2) S. Sakka, "Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 22", Ed. by M. Tomozawa and R. Doremus, Academic Press, New York (1982) p.129-67.
- 3) 神谷寛一, 作花済夫, 水谷通利, 窯協, **86**, 552-59 (1978).
- 4) D.P. Partlow and B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **46**, 153-61 (1981).
- 5) C. J. Brinker and S. P. Mukherjee, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1980-88 (1981).
- 6) S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31-46 (1982).
- 7) C. W. Lentz, *Inorg. Chem.*, **3**, 574-79 (1968).
- 8) B. R. Currel and J. R. Parsonage, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 16**, 141-66 (1981).
- 9) W. J. Badgley and H. Mark, "High Molecular Weight Organic Compounds", Ed. by R. E. Burk and O. Grummitt, Interscience Publisher, New York (1949) p. 75-112.
- 10) 土田英俊, 高分子の科学, 培風館 (1975) p. 85-87.
- 11) Y. Abe and T. Misono, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **21**, 41-45 (1983).
- 12) R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, New York (1979) p. 172-311.
- 13) M. Nogami and Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 191-201 (1980).
- 14) M. X. Bechtold, R. D. Vest and L. Plambeck Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4590-98 (1968).
- 15) M. X. Bechtold, W. Mahler and R. A. Schunn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **18**, 2823-54 (1980).