令和2年12月16日
中間成果報告会

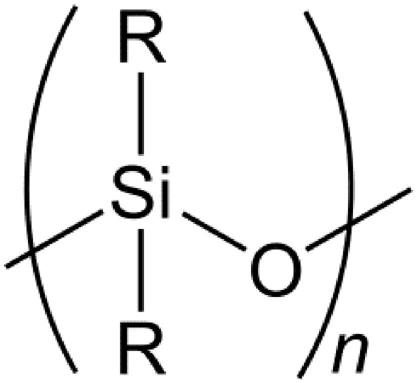
有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発

モノマー配列が精密制御されたポリシロキサンを合成する技術

早稲田大学　下嶋敦

ポリオルガノシロキサン

主鎖:シロキサン(Si-O-Si)結合



・C-C結合よりも結合エネルギーが高い
→ 有機ポリマーよりも耐熱性に優れるため
熱媒油、LED封止材などへの応用

・共有結合性 + イオン結合性
→ 分子鎖の熱運動性が高いため気体透過性が高く、
コンタクトレンズなどに応用

側鎖:有機官能基(Me, Ph, vinyl, *etc.*)

種類や組み合わせ、比率により物性の調整が可能

・Alkyl基 → 分子間力や表面張力の変化

・Ph基 → 耐熱性や機械強度、耐酸化性の向上

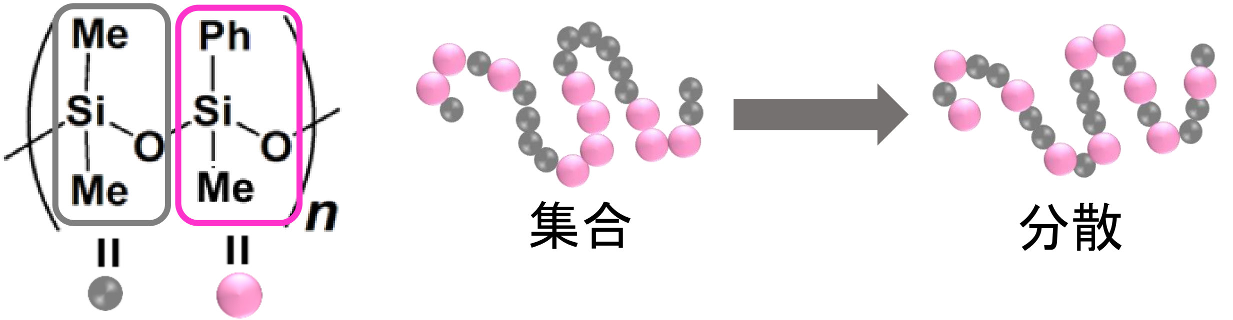
・Vinyl基 → 反応性の官能基として利用(架橋や機能性官能基の導入)

側鎖の有機官能基の種類が特性に大きく影響

ポリシロキサンのモノマー配列の精密構造制御

●配列制御がポリシロキサンの物性に与える影響

例) 側鎖Ph基の分布のわずかな違いが耐熱性に影響



耐熱性の向上

●精密構造制御の産業上の意義

高出力LED用封止材を例に

求められる性質:高屈折率、高耐熱・耐光性、接着性、
耐クラック性、低ガス透過性、蛍光剤の分散性 etc.

現行技術:ヒドロシリル化硬化型のフェニルシリコーン系材料

・フェニル基の導入 ⇒ 屈折率の向上(~1.5: エポキシ樹脂に匹敵)
ガス透過率の低減

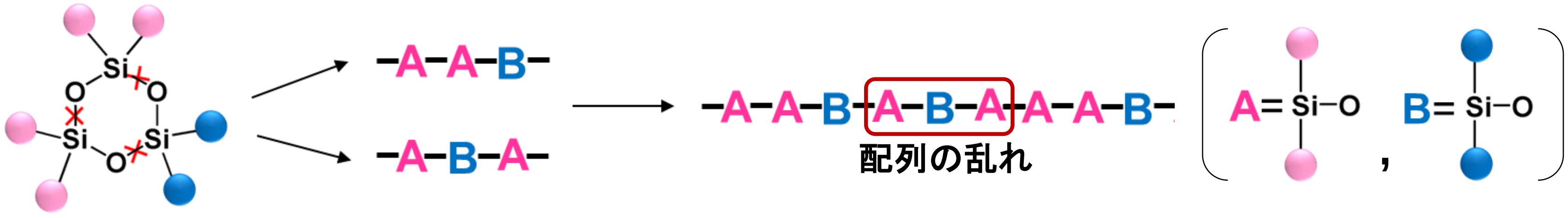
・M,D,T,Q構造の比率の調整 + ヒドロシリル化による架橋 ⇒ 硬さと強靭さの両立

化学組成と分子構造の同時制御が必要

一般的なポリシロキサン合成法と課題

開環重合法

環状分子の開環が連続的に進行



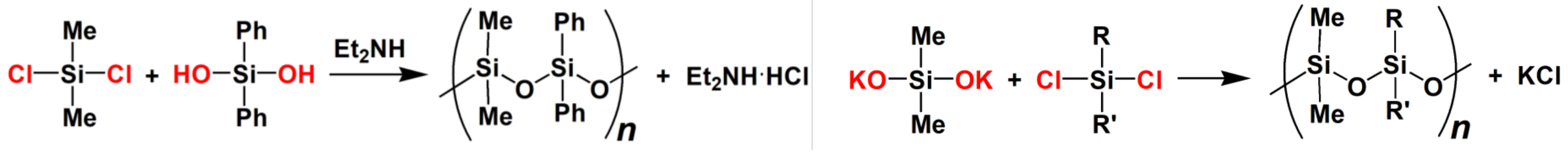
〈問題点〉

位置選択的な開環の条件が限定的であり配列制御は困難

重縮合法

有機シラン化合物の縮合反応によりSi–O–Si結合を形成

クロロシラン＋シラノール　　クロロシラン＋シラノレート



〈問題点〉

おもに低分子量体や環状分子が形成し、高分子量の合成は困難

クロスカップリング反応によるポリシロキサンの合成

既存手法①

BiCl$_3$触媒によるクロスカップリング反応

$$\equiv\text{Si-O-}^t\text{Bu} \;+\; \text{Cl-Si'}\equiv \xrightarrow{\text{BiCl}_3} \equiv\text{Si-O-Si'}\equiv \;+\; {}^t\text{BuCl}$$

R. Wakabayashi, K. Kuroda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5273 (2010).

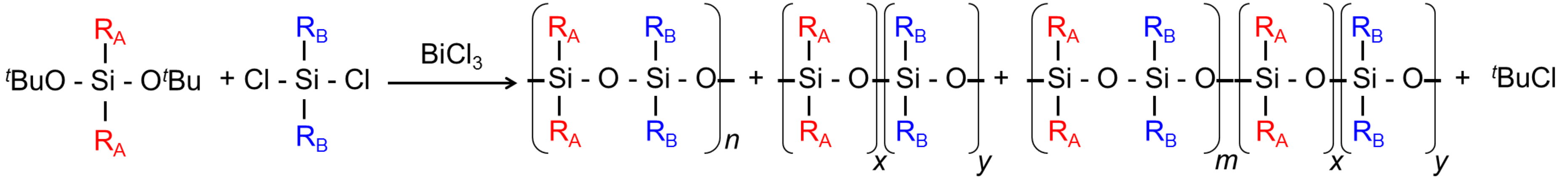
ポリシロキサン合成に適用

〈問題点〉

副反応として官能基交換反応が進行

$$\equiv\text{Si-O-}^t\text{Bu} \;+\; \text{Cl-Si'}\equiv \xrightarrow{\text{BiCl}_3} \equiv\text{Si-Cl} \;+\; {}^t\text{Bu-O-Si'}\equiv$$

⇒ 規則構造に加えてランダムポリマーも生成

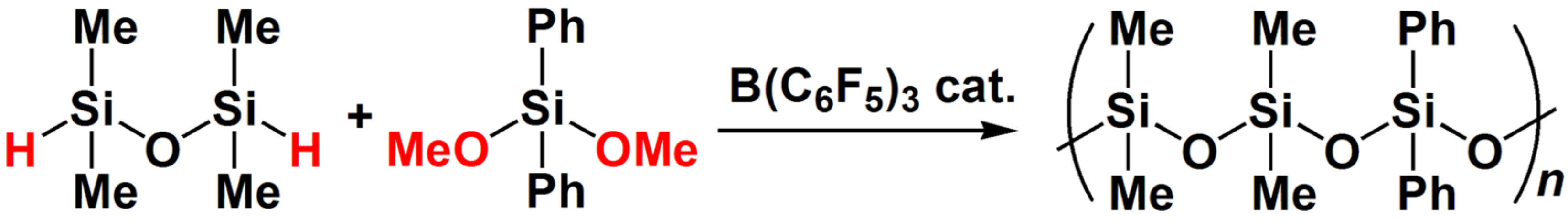


側鎖有機基の電子求引性や立体障害では抑制できず

クロスカップリング反応によるポリシロキサンの合成

既存手法②

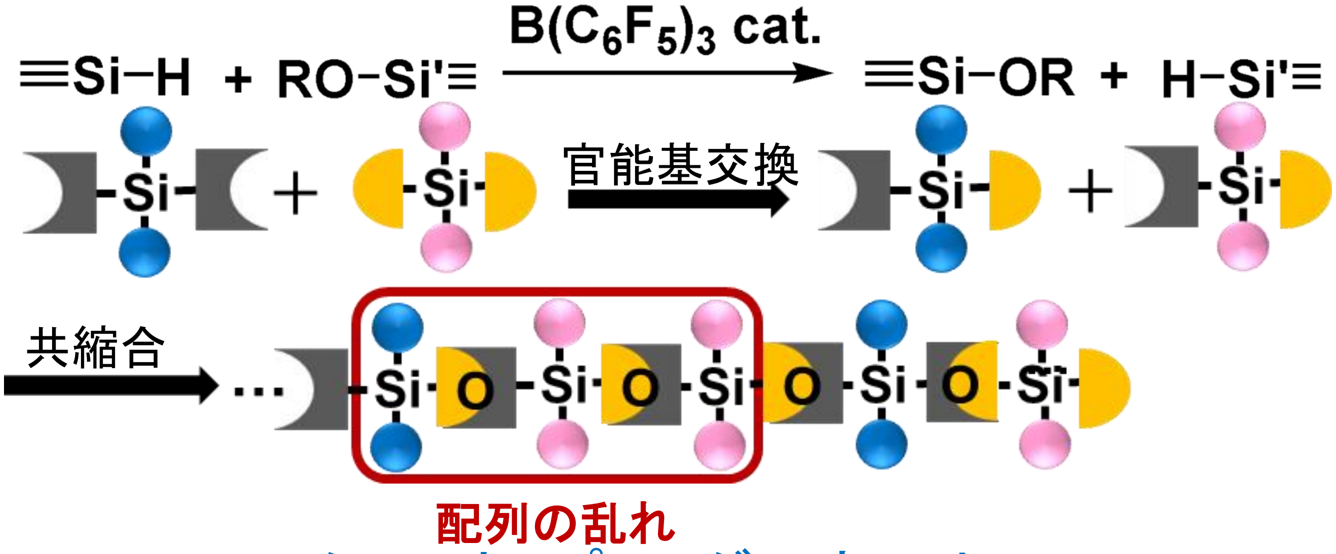
$B(C_6F_5)_3$触媒によるクロスカップリング反応



S. Rubinsztajn *et al.*, *Polymer Prepr.*, **45**, 635 (2004).

〈問題点〉

副反応として官能基交換反応が進行



クロスカップリング反応では

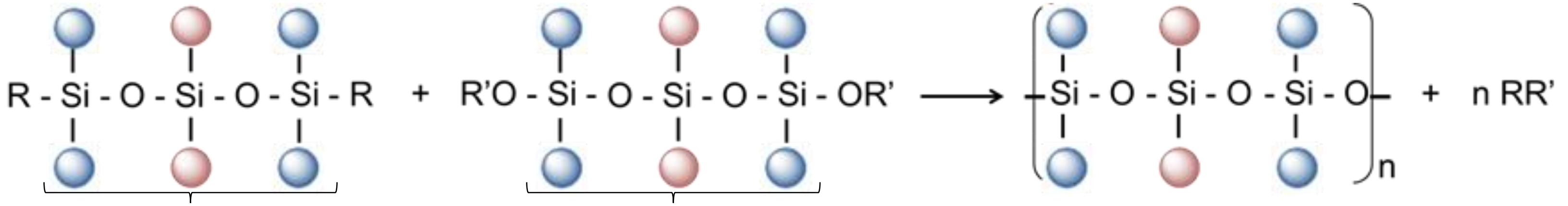
官能基交換により規則配列の制御は困難

開発したポリシロキサン精密制御技術

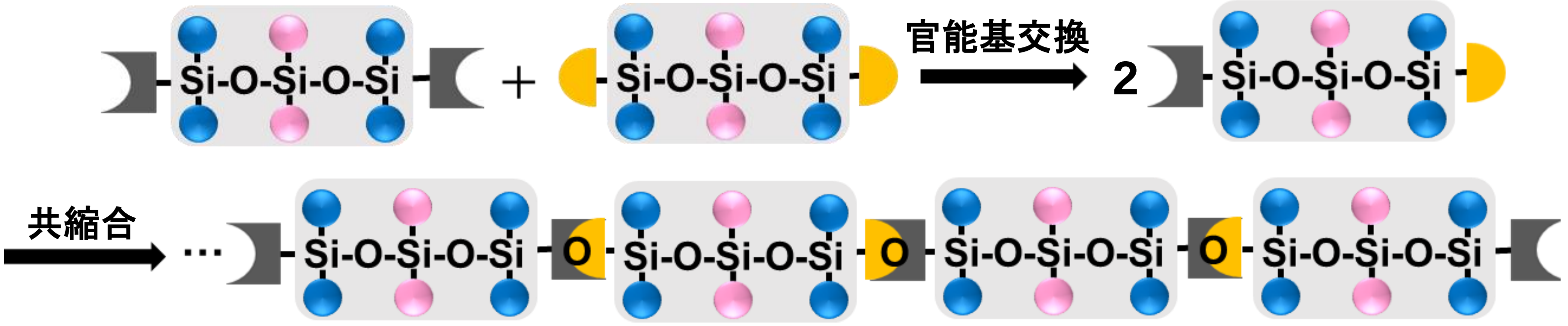
開発した手法

副反応を抑制するのではなく、副反応が競合しても目的の規則構造ポリシロキサンが形成するような反応系の設計

→ 官能基交換反応に影響されずに規則配列を形成可能



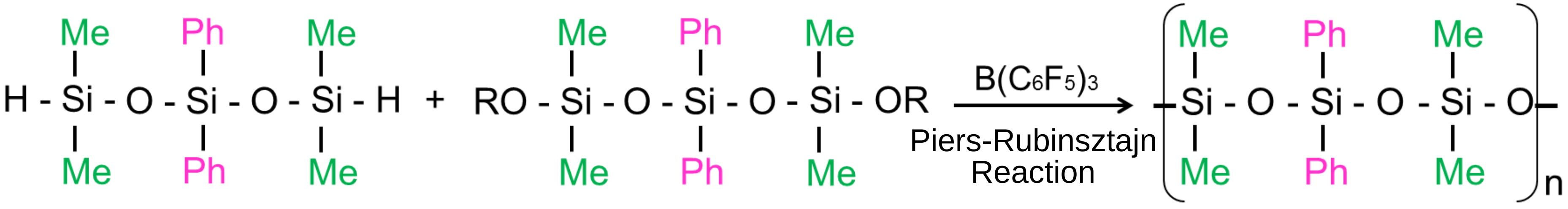
繰り返し構造が同一の前駆体を用いれば、副反応（官能基交換）がSi–O–Si形成と競合しても目的の規則構造ポリシロキサンとなる



成果報告

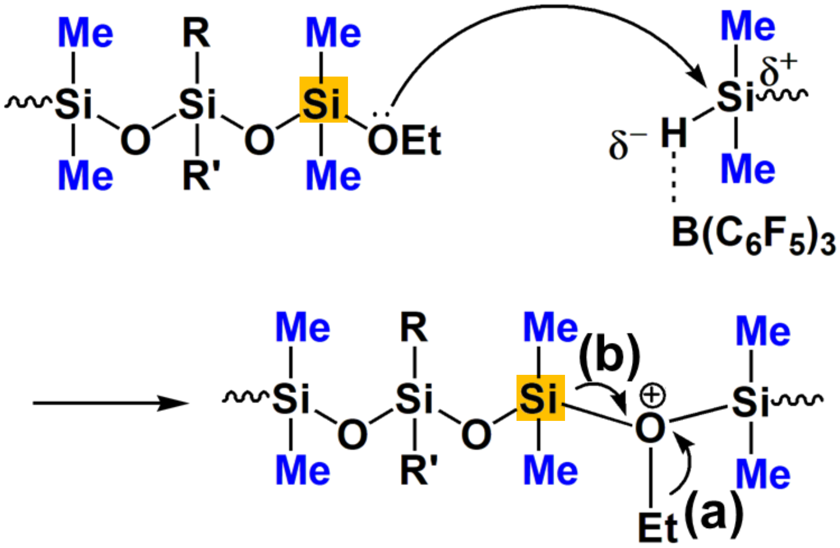
対称性オリゴシロキサンを用いたポリシロキサンの合成

合成スキーム (例：ABA型の場合)



H末端オリゴマー　アルコキシ末端オリゴマー

Si–O–Si結合形成と官能基交換



(a) Si–O–Si結合形成反応

(b) 官能基交換反応

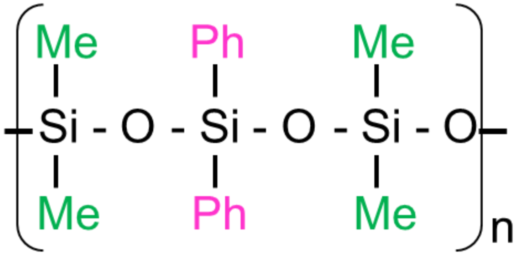
官能基交換が起きてもポリシロキサンの配列には影響しない

成果報告

対称性オリゴシロキサンを用いたポリシロキサンの合成

●これまでに合成したポリシロキサン

3量体周期ポリシロキサン



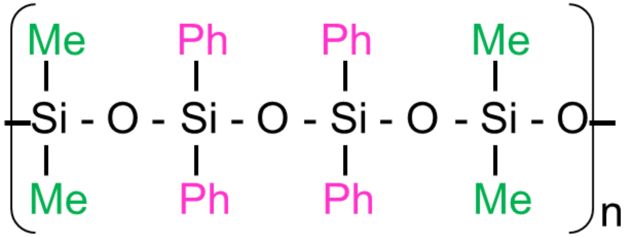
ABA型

(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)

ABA型

(A: $SiMe_2$, B: SiMeVi)

4量体周期ポリシロキサン



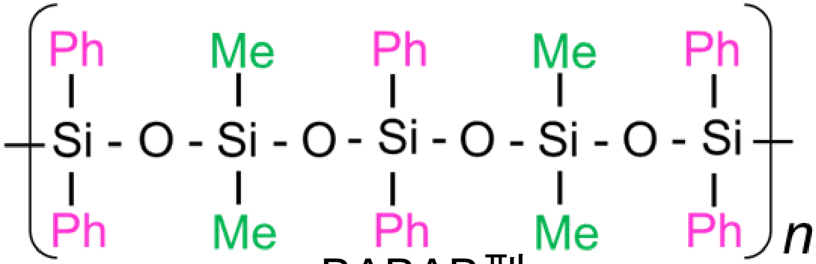
ABBA型

(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)

5量体周期ポリシロキサン

ABBBA型

(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)



BABAB型

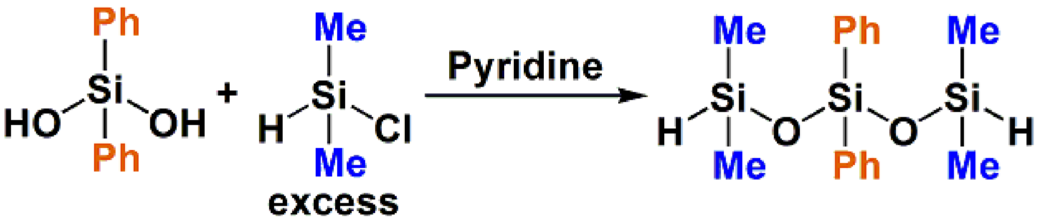
(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)

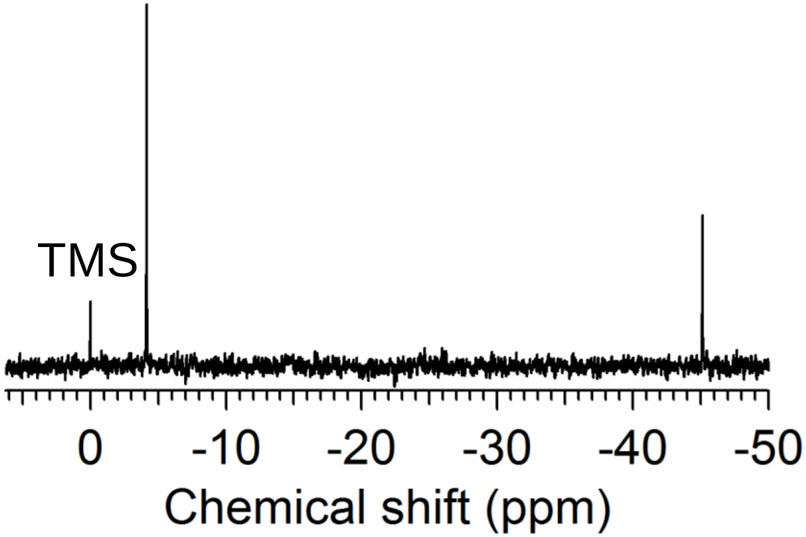
ABA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成

●原料トリシロキサンの合成

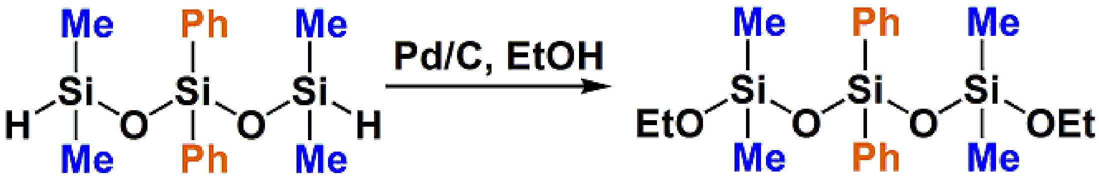
<^{29}Si NMR>

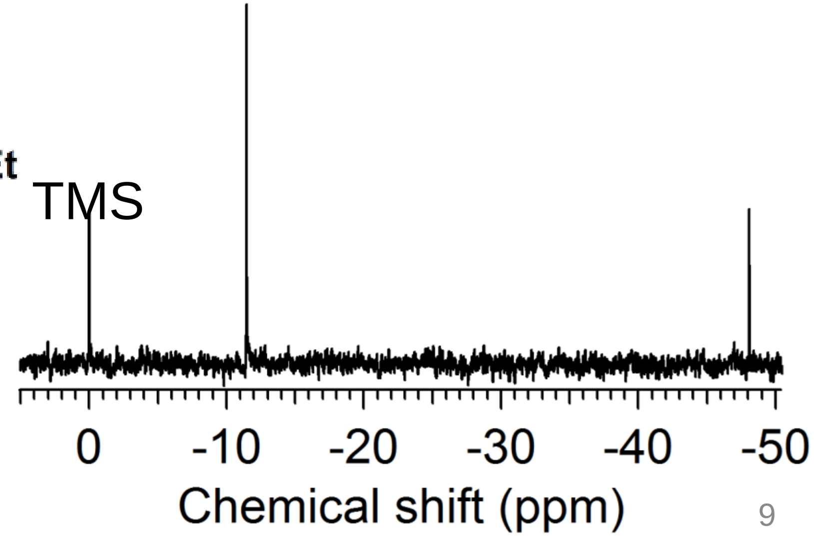
H末端トリシロキサンの合成



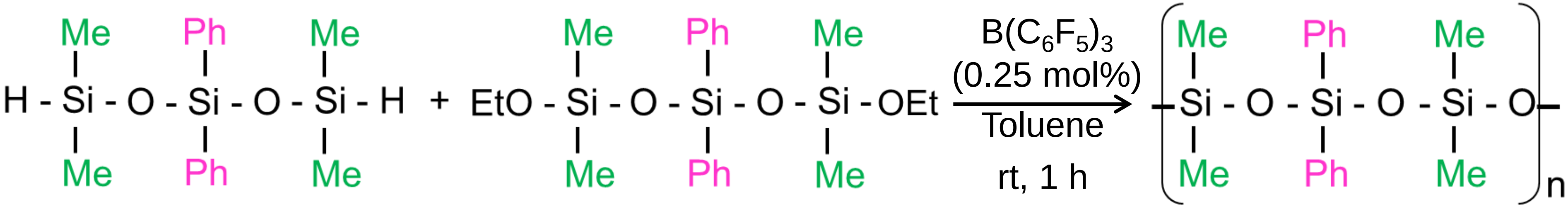


OEt末端トリシロキサンの合成

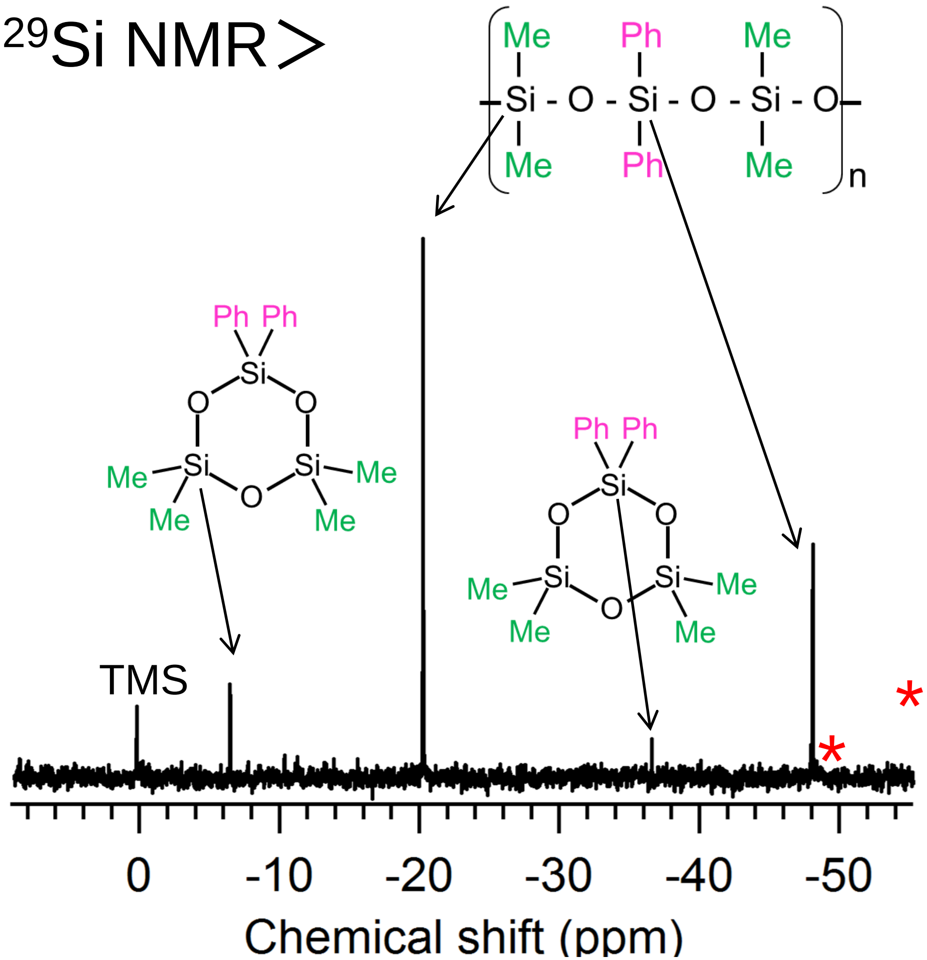




ABA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成

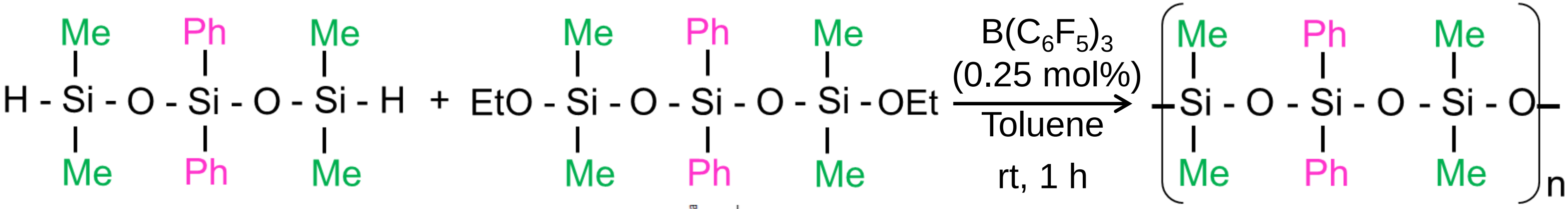


＜^{29}Si NMR＞

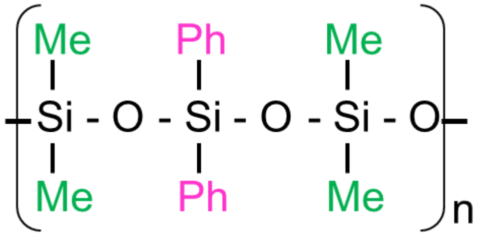


* : 規則配列の乱れ

ABA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成



＜MALDI-TOF-MS＞

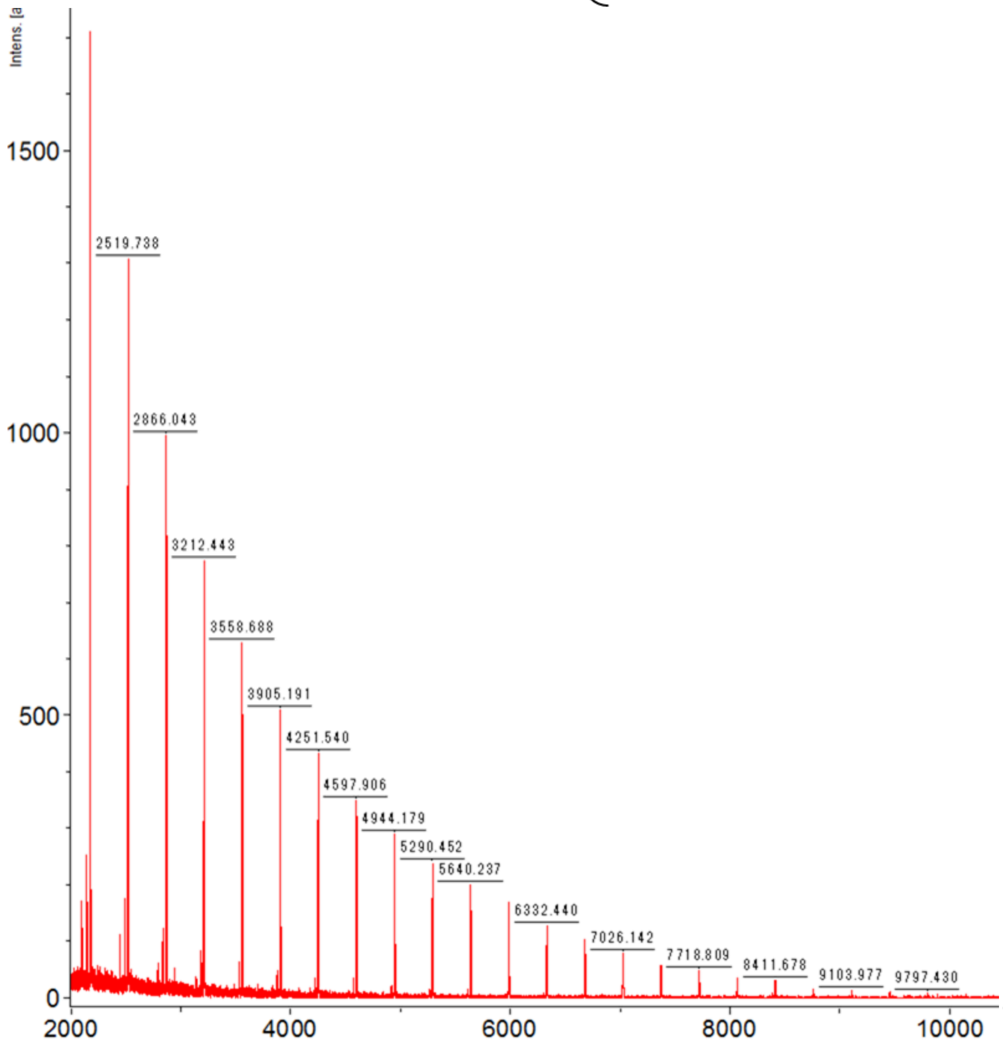


繰り返しユニット: 346.6

・n = 6 – 28 のNa^+付加体に対応するピークを観測

・各分子の環化体も観測

・末端のEtO基が加水分解した分子も存在



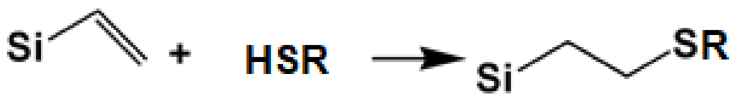
ABA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: SiViMe)の合成

●側鎖ビニル基を有するポリシロキサン

側鎖ビニル基の有用性

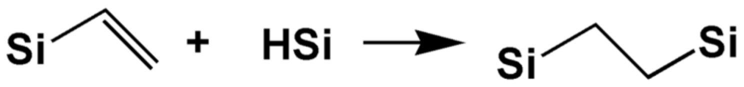
機能性官能基の導入

- チオール-エン反応、ヒドロシリル化



架橋点としての働き

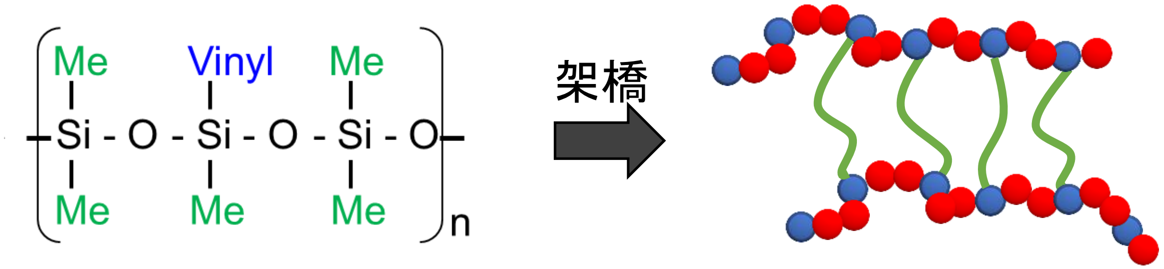
- シリコーンレジンの合成に有用



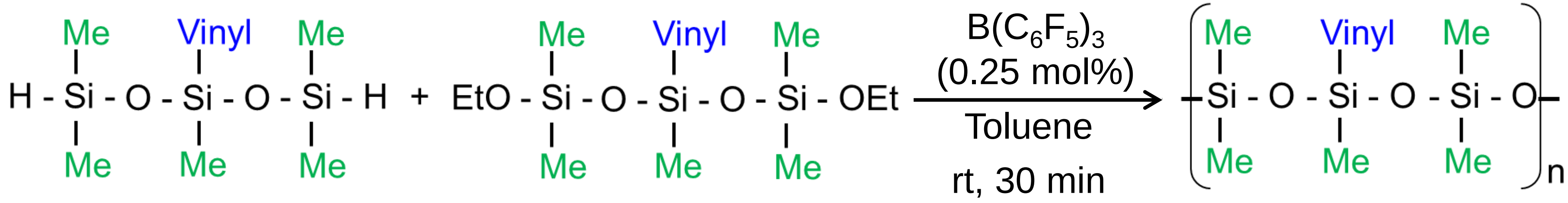
ビニル基の配列制御の意義

・機能性官能基が規則的に分布したポリシロキサンが合成可能

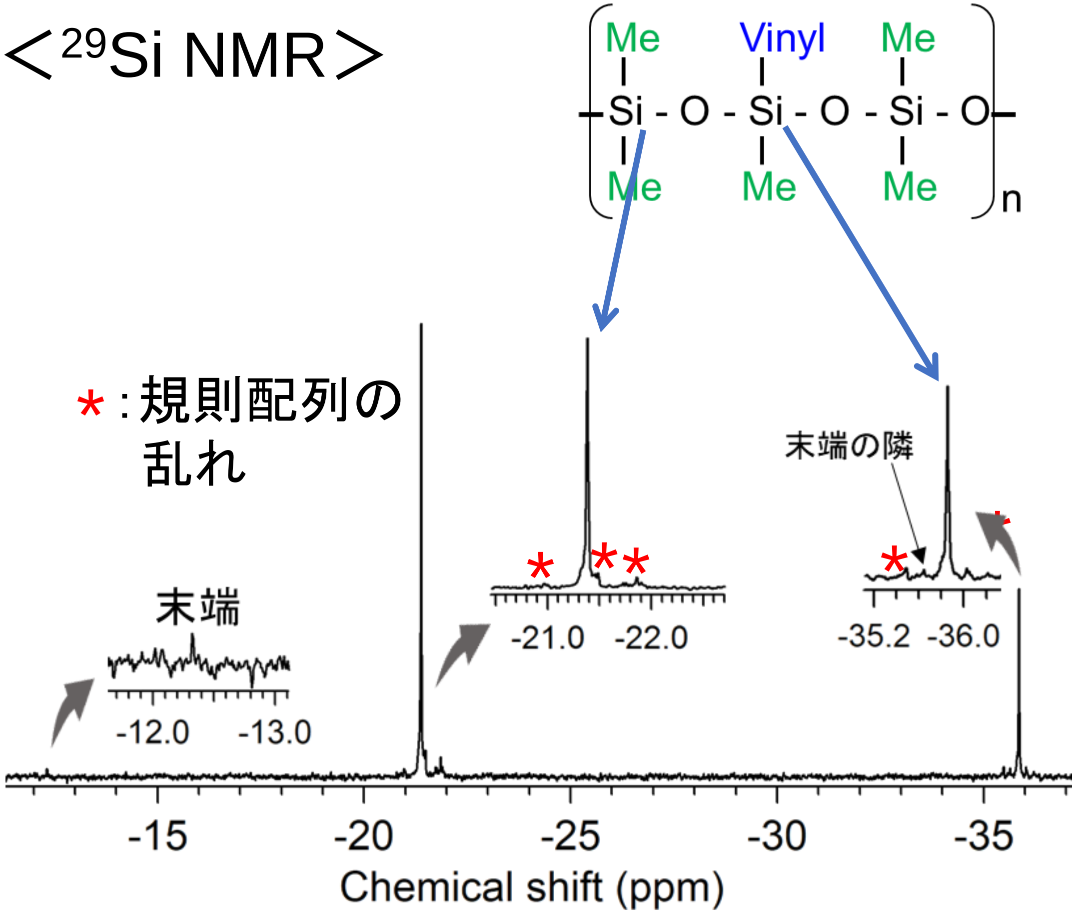
・架橋構造の制御されたシリコーンレジンの合成が期待



ABA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: SiViMe)の合成

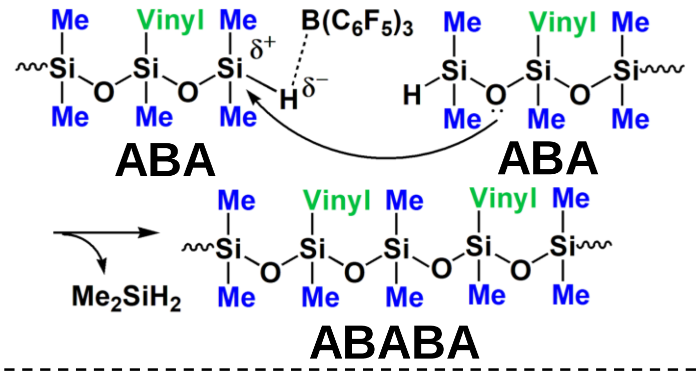


＜^{29}Si NMR＞



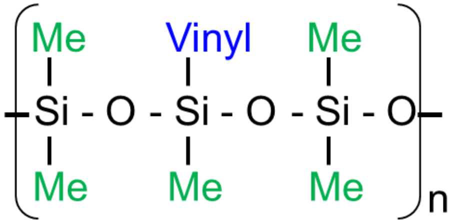
《配列の乱れの原因》

- オリゴシロキサン中の副生成物
- ジメチルシラン脱離



ABA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: SiViMe)の合成

＜MALDI-TOF-MS＞

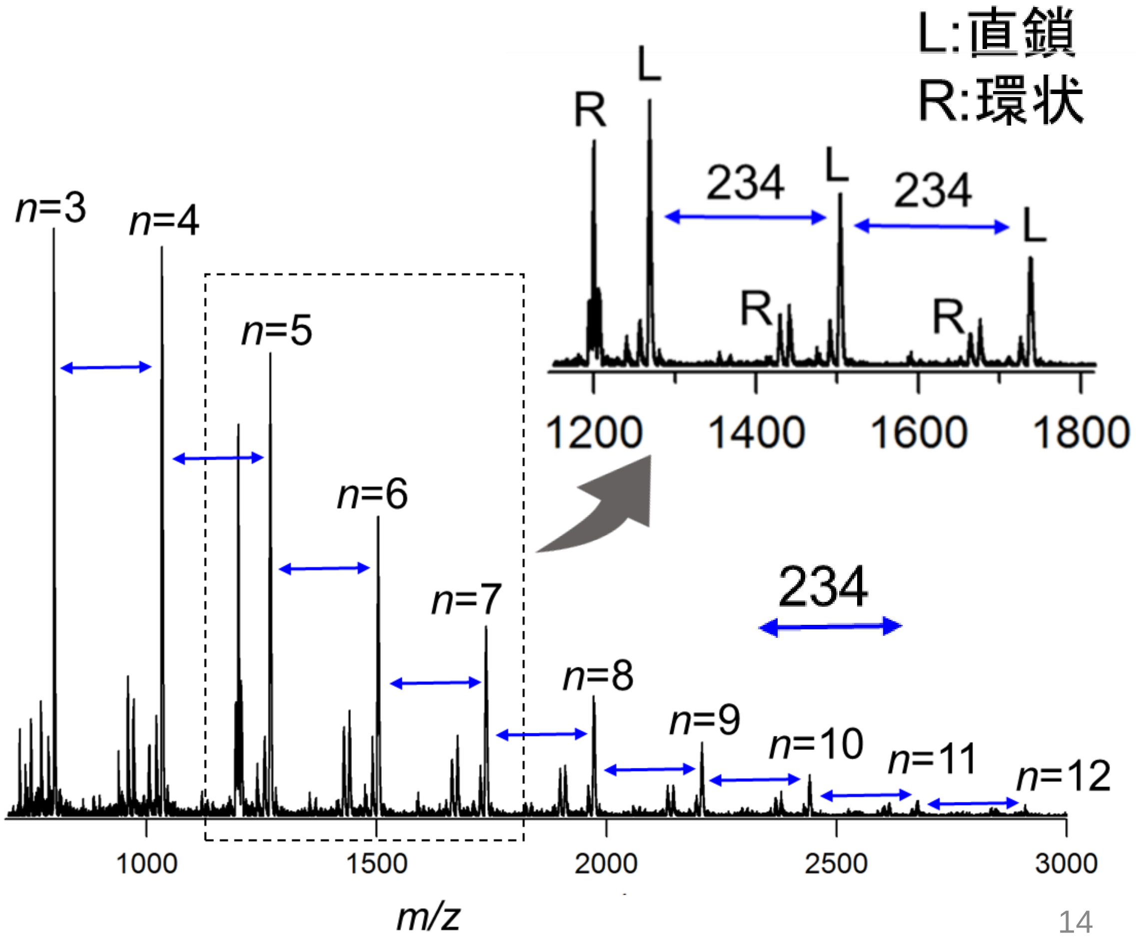


繰り返しユニット:234

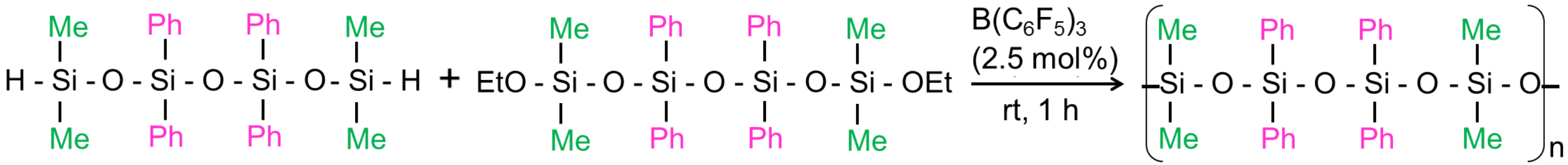
・n = 3 – 12のNa⁺付加体に対応するピークを観測

・末端は全てEtO基

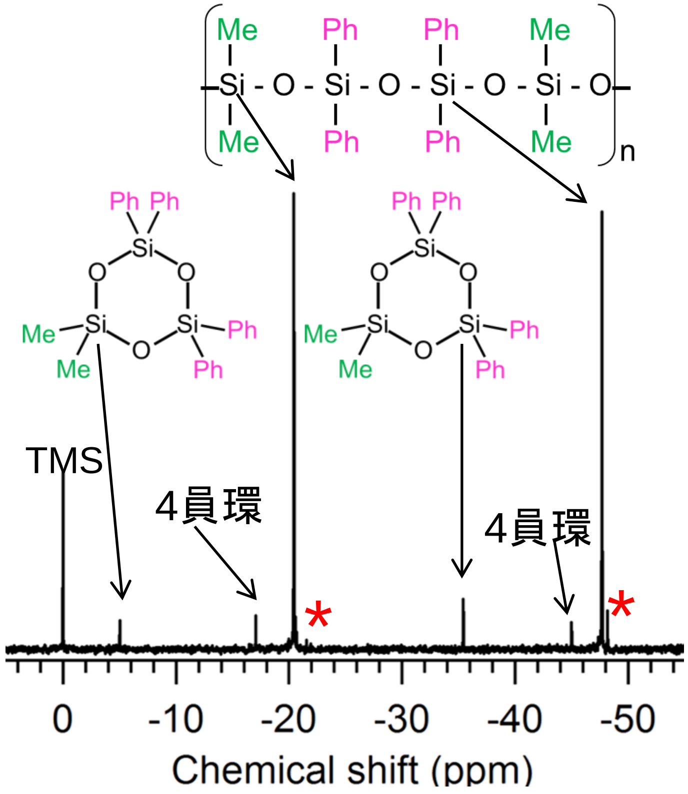
・各分子の環化体も観測



ABBA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成

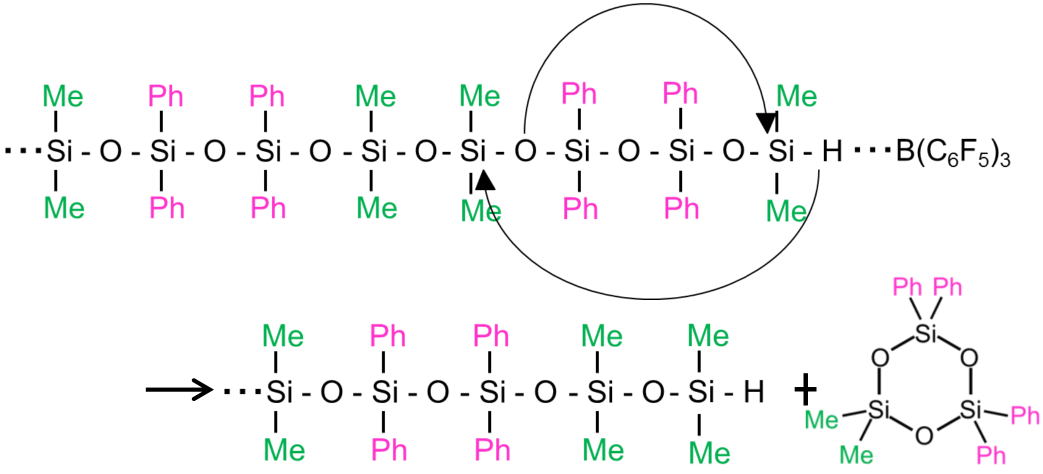


＜[29]Si NMR＞



・3,4員環が存在(GPCで除去可能)

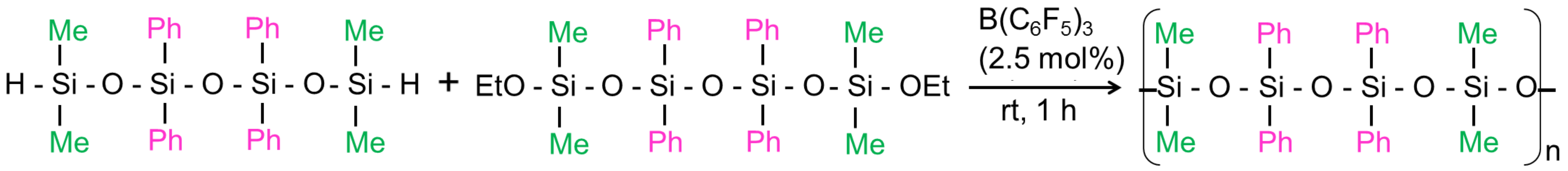
3員環:バックバイティングにより生成



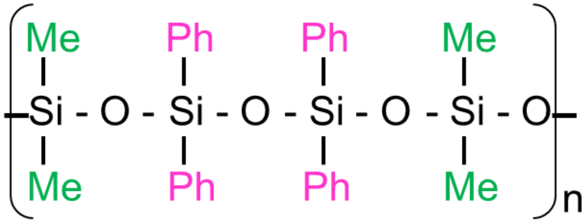
4員環:原料の官能基交換により生成

*:規則配列の乱れ

ABBA型ポリシロキサン(A: SiMe$_2$, B: SiPh$_2$)の合成



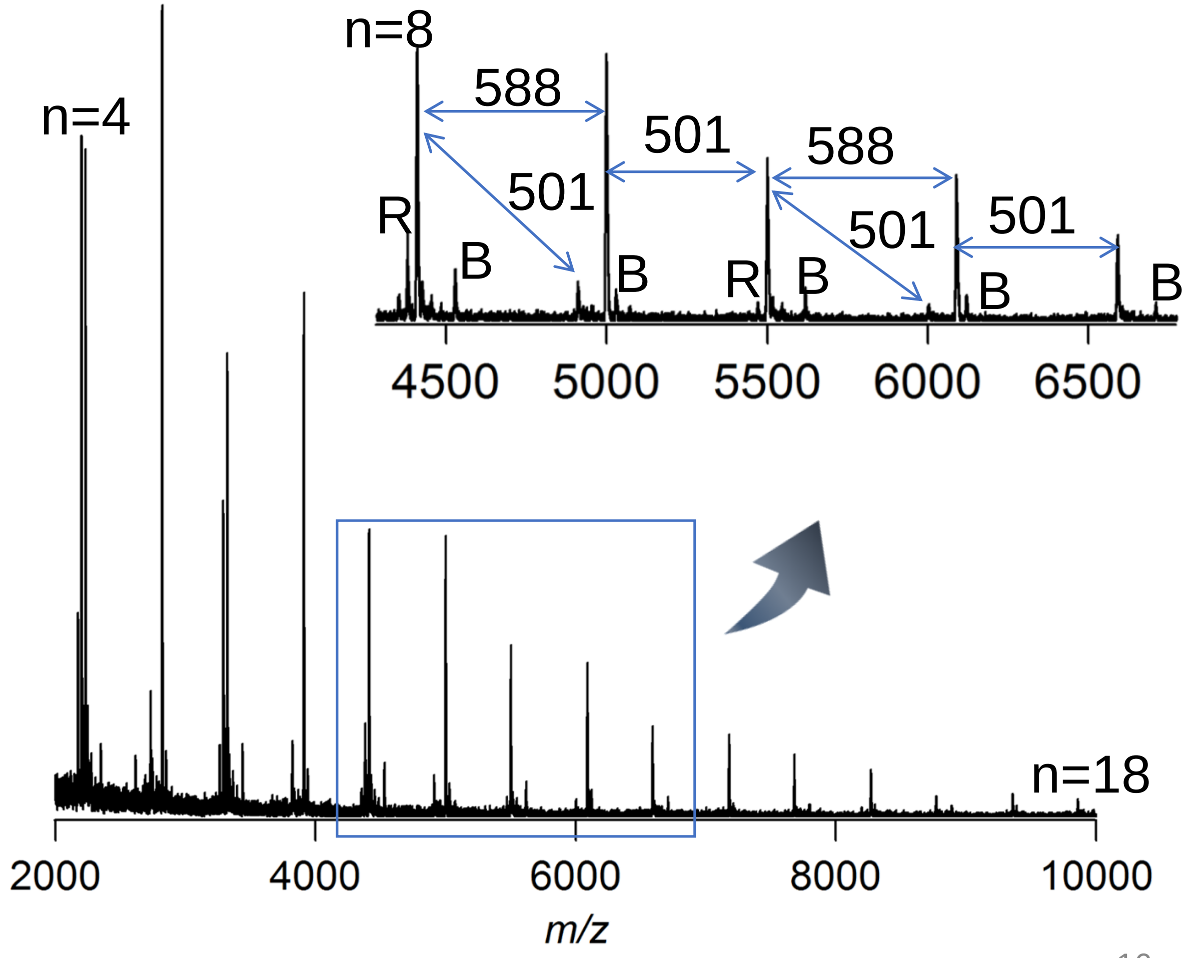
＜MALDI-TOF-MS＞



繰り返しユニット:544

・n = 4 – 18のNa$^+$付加体に対応するピークを観測

・各分子の環化体も観測

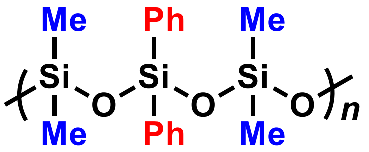


ABBBA型(BABAB型)ポリシロキサンの合成

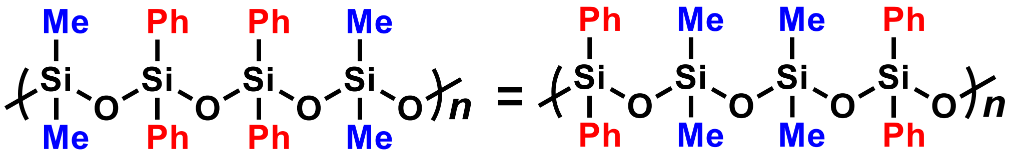
5量体オリゴマーの意義

●3量体、4量体オリゴマー

3量体:ABA配列のみ



4量体:ABBA配列(=BAAB配列)のみ



同組成のランダム共重合体としか比較できない

●5量体以上のオリゴマー

5量体:ABBBA と BABAB
BAAAB と ABABA

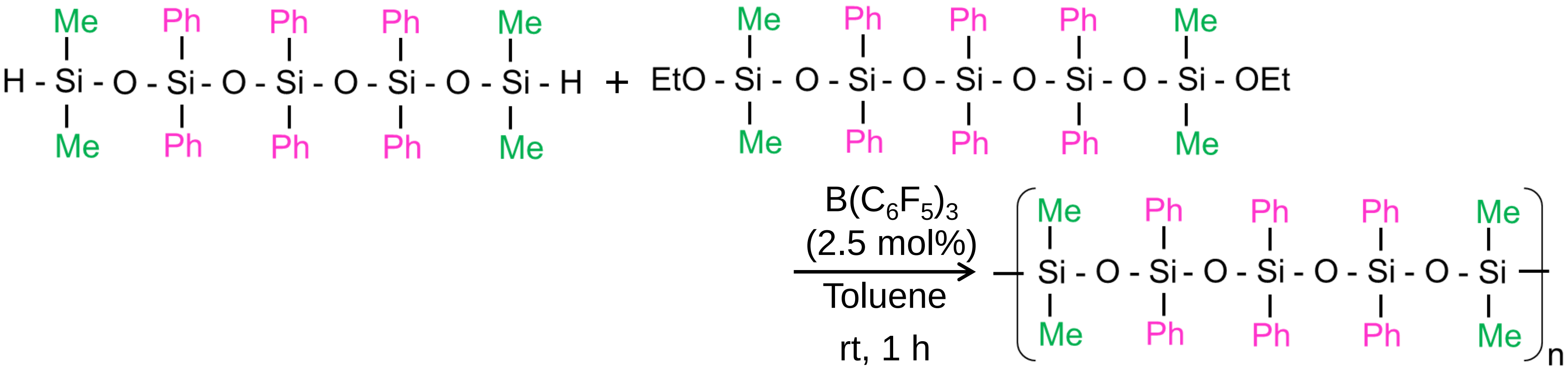
6量体:ABBBBA と BABBAB
AABBAA と ABAABA

7量体:ABBBBBA と BABBBAB と BBABABB
ABBABBA と BBAAABB と BABABAB
AABBBAA と BAABAAB と ABABABA
AABABAA と ABAAABA と BAAAAAB

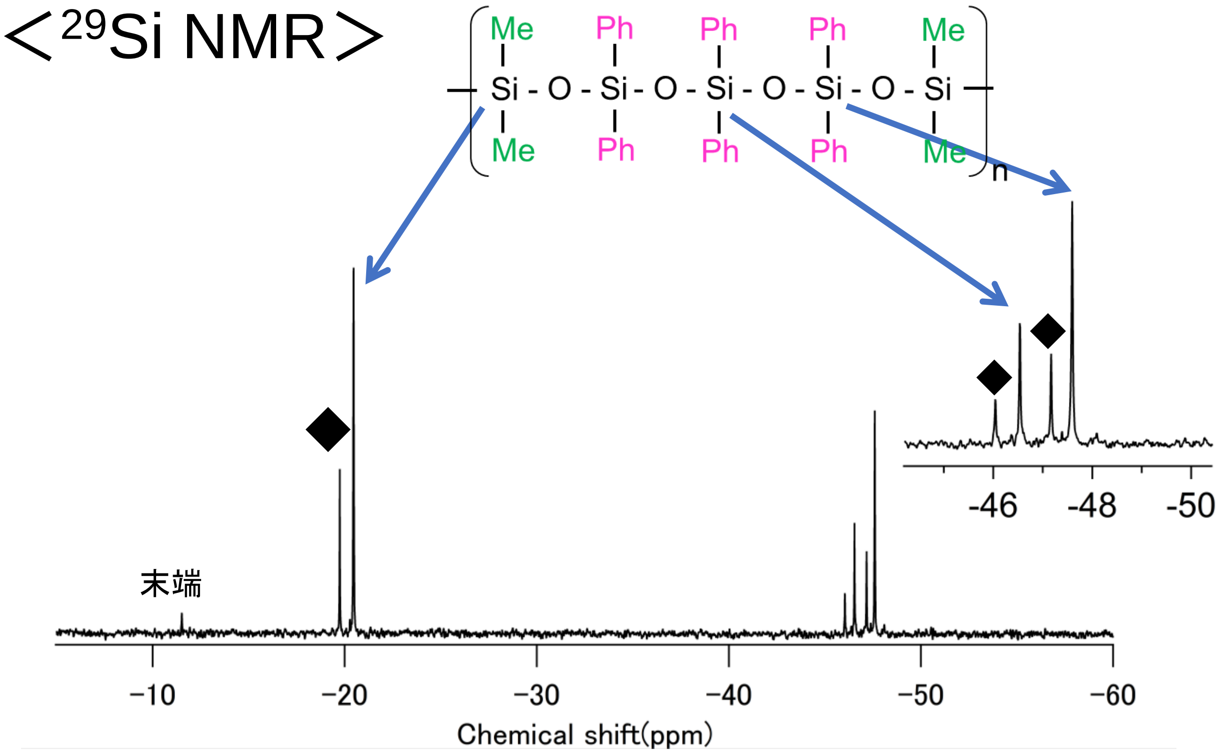
⋮

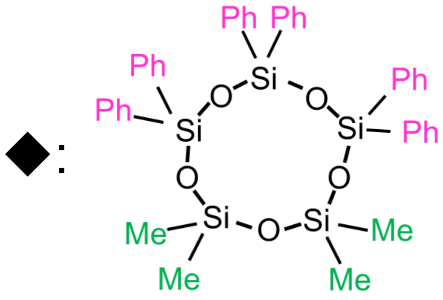
同組成で異なる配列の周期ポリシロキサンとの比較が可能

ABBBA型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成



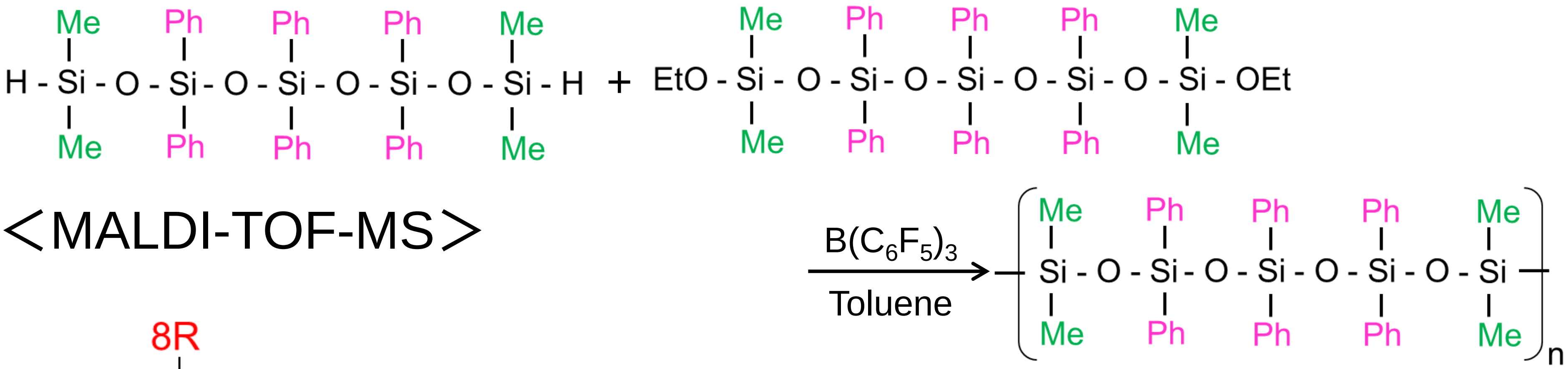
＜[29]Si NMR＞



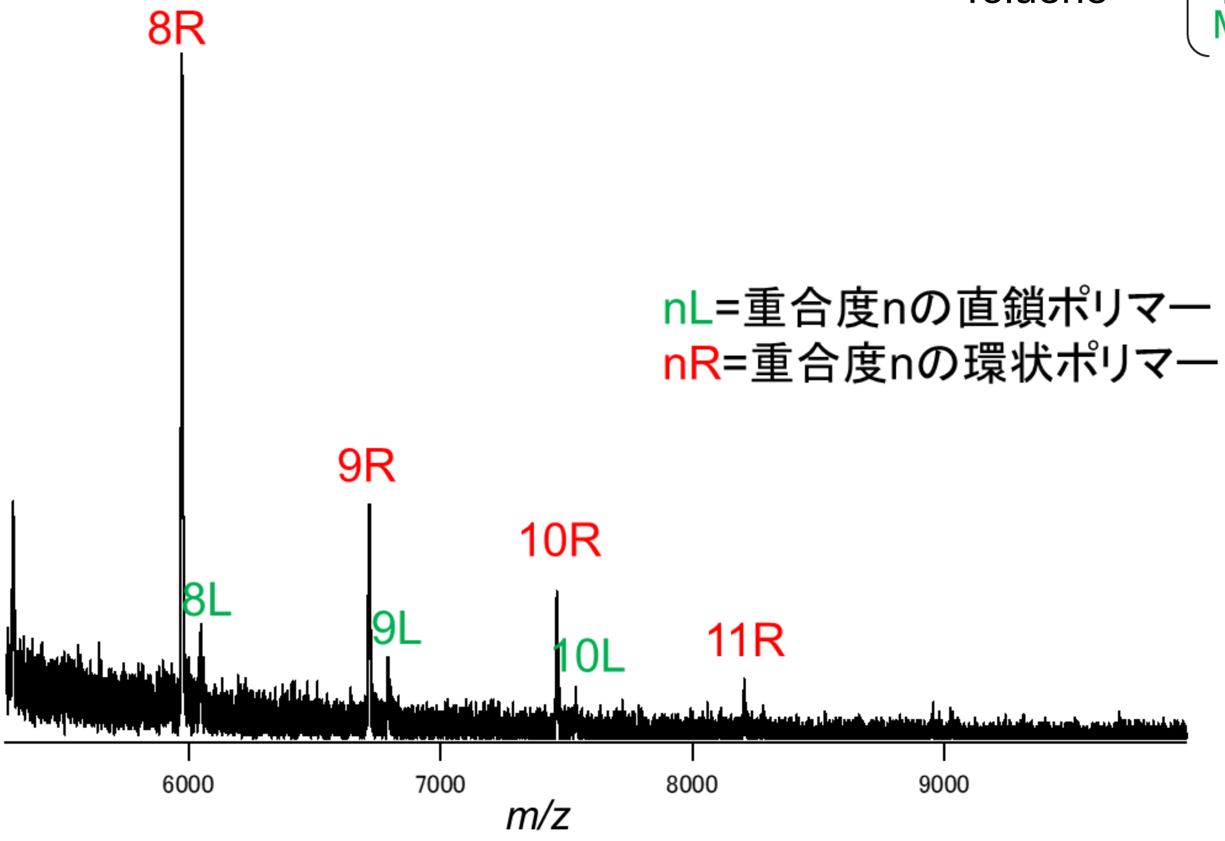


5員環が存在
（GPCで除去可能）

ABBBA型ポリシロキサン(A: SiMe$_2$, B: SiPh$_2$)の合成



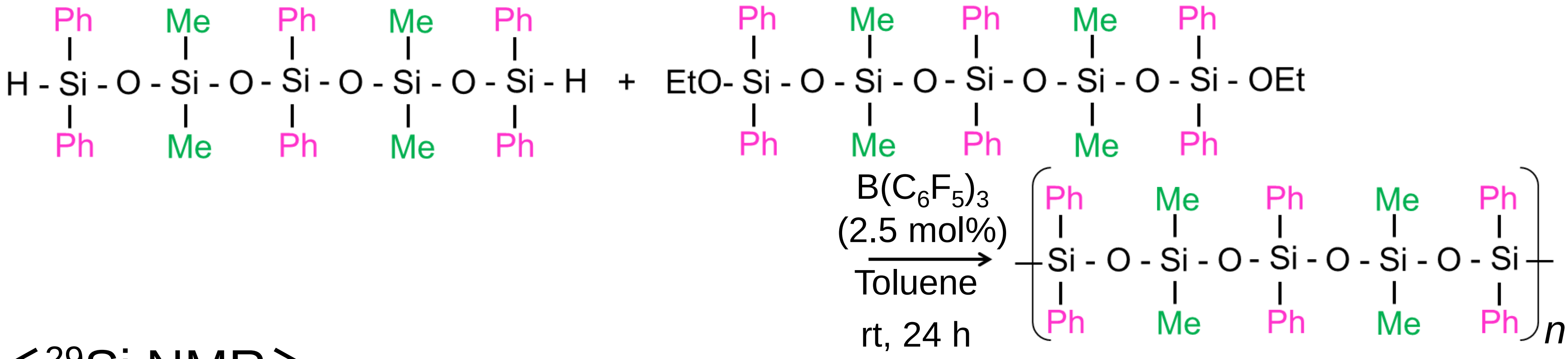
＜MALDI-TOF-MS＞



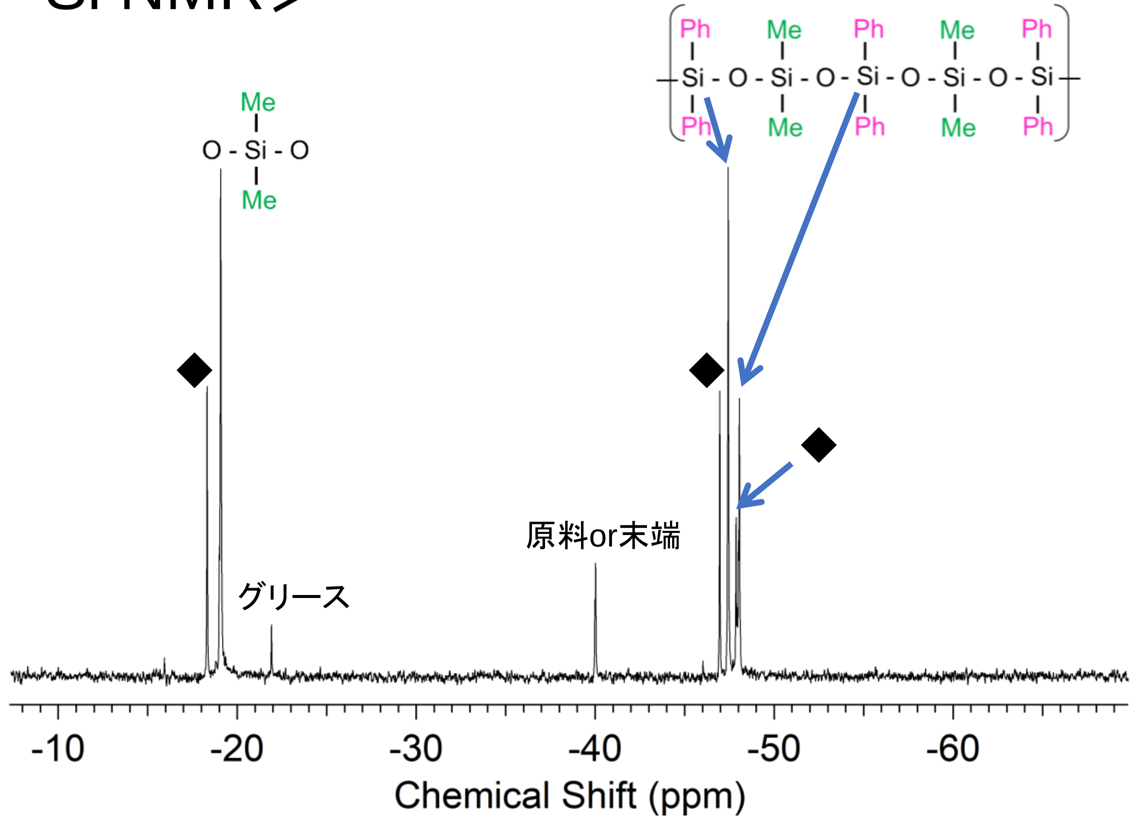
・n ≦ 11のNa$^+$付加体に対応するピークを観測

・各分子の環化体も観測

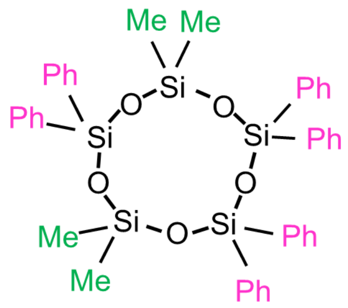
BABAB型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成



＜^{29}Si NMR＞



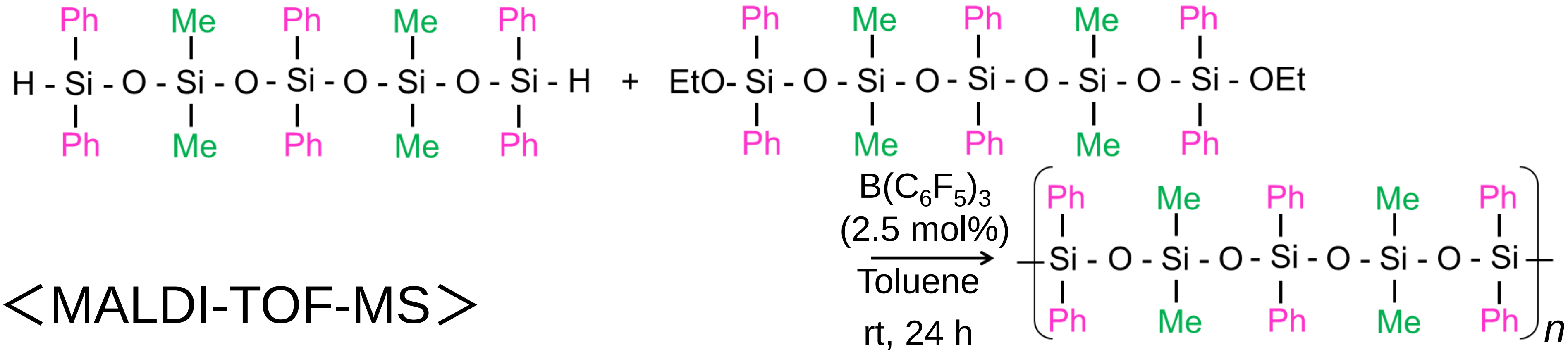
◆:



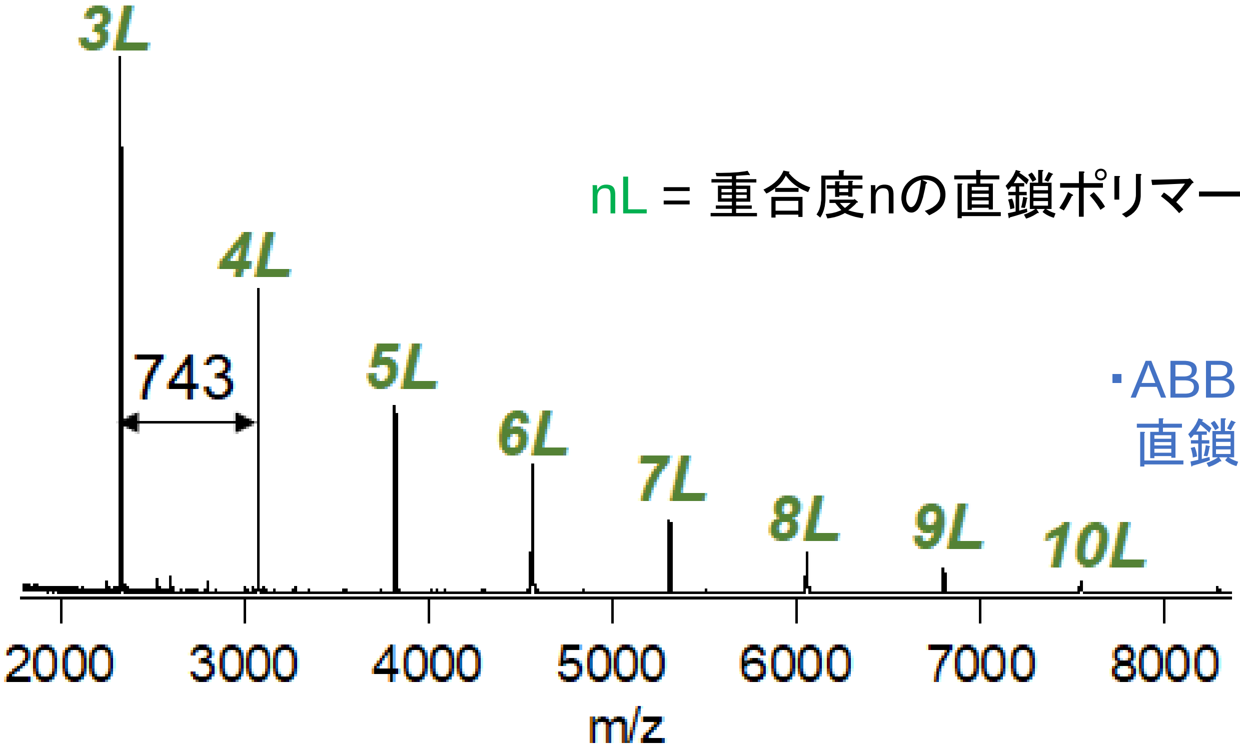
5員環が存在

(GPCにより分離可能)

BABAB型ポリシロキサン(A: $SiMe_2$, B: $SiPh_2$)の合成



＜MALDI-TOF-MS＞

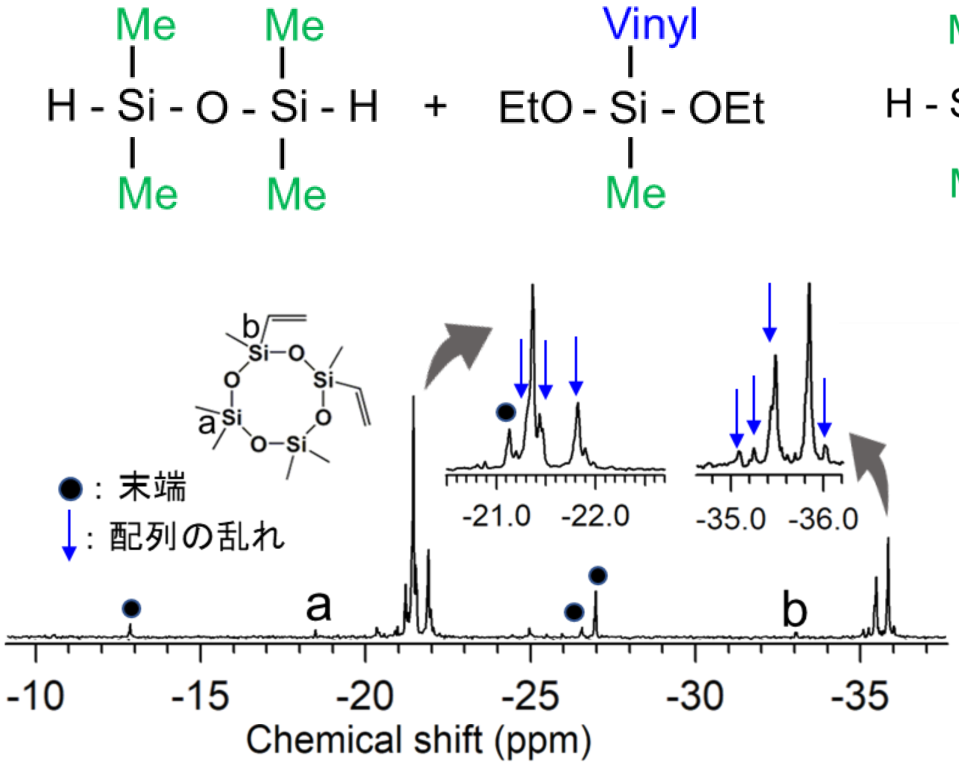


nL = 重合度nの直鎖ポリマー

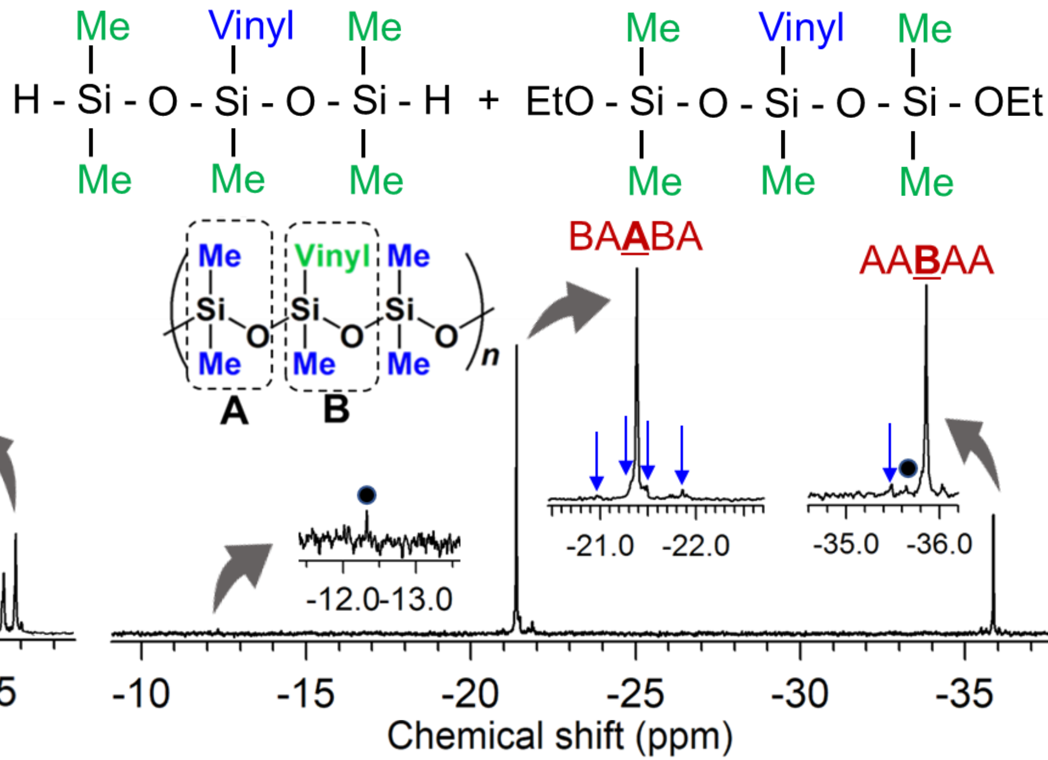
・ABBBA周期と異なり、
直鎖ポリシロキサンを主に観測

従来のポリシロキサン合成手法との比較(ABA型)

従来法



本手法



《得られるポリシロキサンの比較》

・規則配列の割合

従来法：> 29%　　本手法：> 82%

→官能基交換の影響が無いため

・ポリマーの収率

従来法：66%　　本手法：96%

→低分子量環状体の生成量が少ないため

まとめ

・対称性を持つオリゴシロキサンの重合により、側鎖官能基の配列が制御されたポリシロキサンの合成技術を開発した.

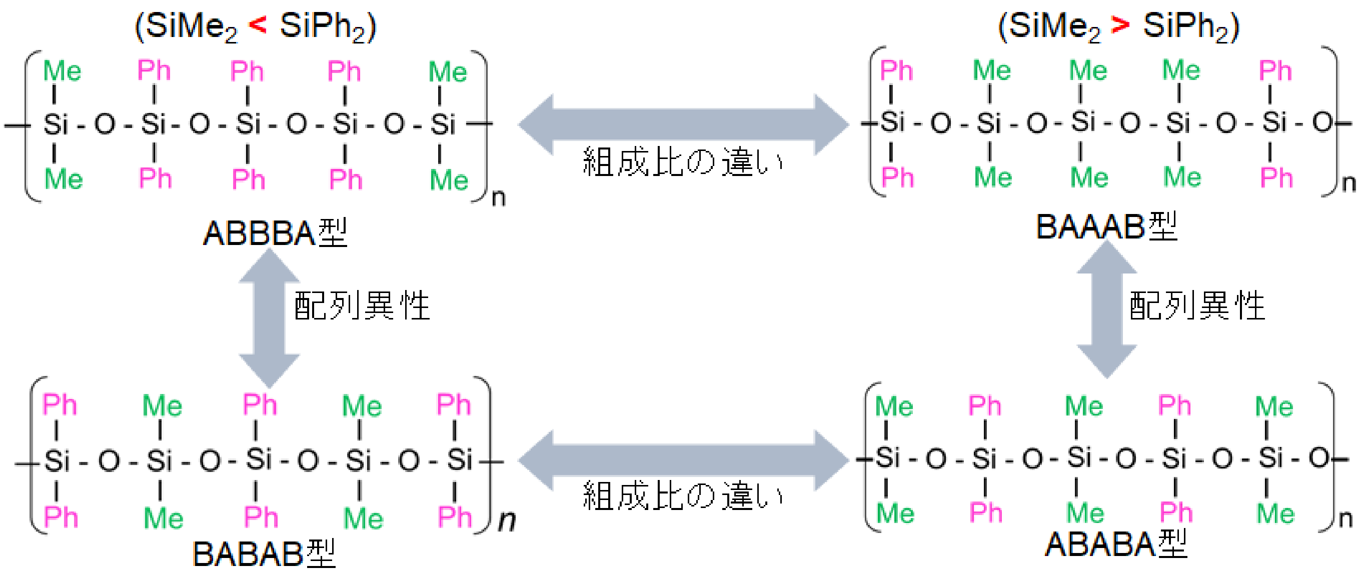
・本手法により側鎖官能基の種類(Me, Ph, Vinyl)、配列周期(3~5)のポリシロキサンの合成を達成した.

・従来の重縮合法と比較して、側鎖の配列を精密に制御でき、高い収率で合成可能である.

国立研究開発法人産業技術総合研究所, 黒田一幸ら, 対称性を有するオリゴシロキサンの重縮合による周期ポリシロキサンの製造方法,特願2017-539946

今後の展開

・規則構造ポリシロキサンの配列異性、官能基組成比の違いと物性の相関の検証



＜期待する物性＞

・耐熱性

・物理的性質

・光学的性質(屈折率など)

・ガス透過性