

2022(令和4)年2月25日
最終成果報告会

有機ケイ素機能性化学品 製造プロセス技術開発

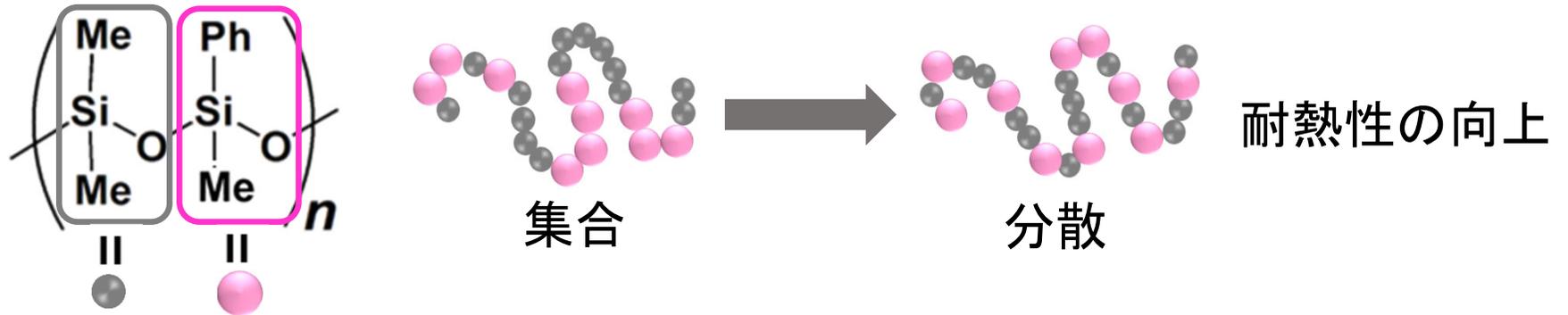
モノマー配列が精密制御されたポリシロキサンを合成する技術

早稲田大学 下嶋敦

ポリシロキサンモノマー配列の精密制御

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



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.

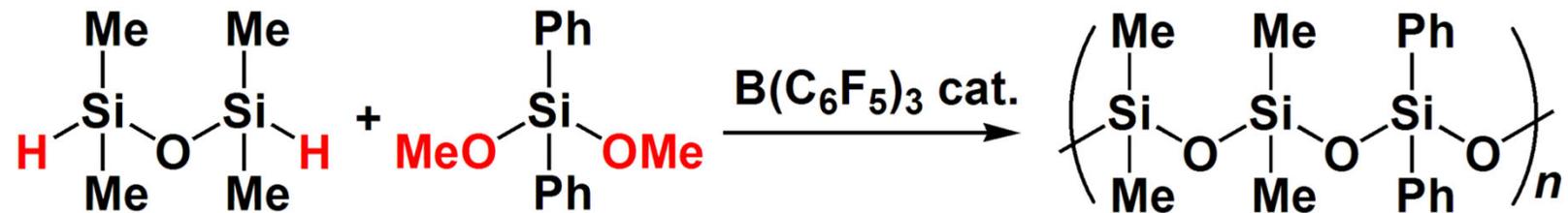
現行技術: ヒドロシリル硬化型のフェニルシリコーン系材料

- ・フェニル基の導入 ⇒ 屈折率の向上、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
⇒ 硬さと強靱さの両立

化学組成と分子構造の同時制御が必要

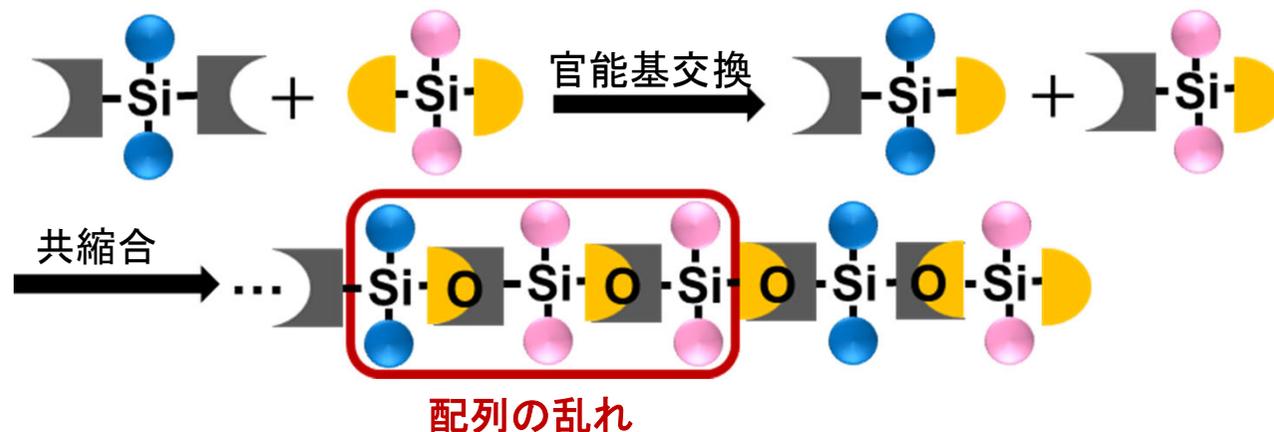
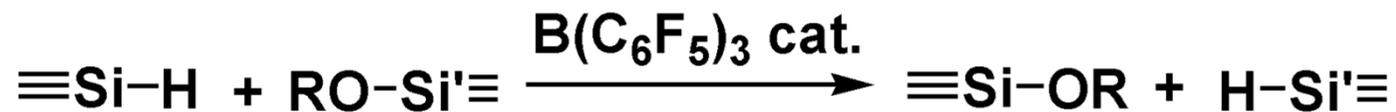
クロスカップリング反応によるポリシロキサン合成

ルイス酸(B(C₆F₅)₃)触媒を用いた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



従来のクロスカップリング反応ではモノマー配列の制御は困難

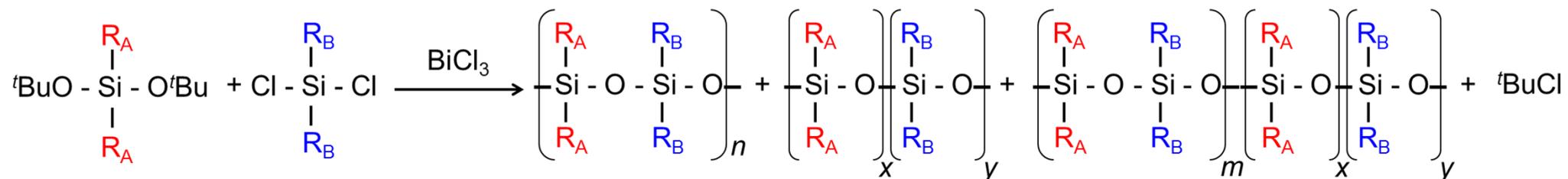
クロスカップリング反応によるポリシロキサン合成

ルイス酸(BiCl₃)触媒を用いたクロスカップリング反応



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

副反応として官能基交換が競合し、モノマー配列の制御は困難(側鎖有機基の電子求引性や立体障害では抑制できず)



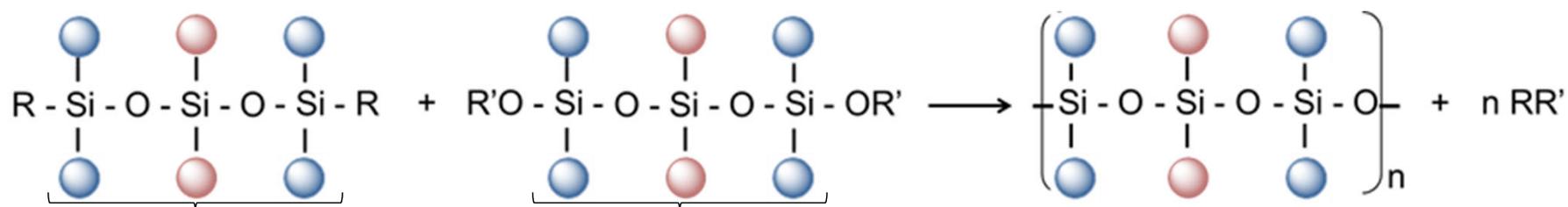
官能基交換を積極的に利用することでアルコキシクロロシラン類の選択的合成が可能(特願2014-192789. *Chem. Asian. J.* (2016))



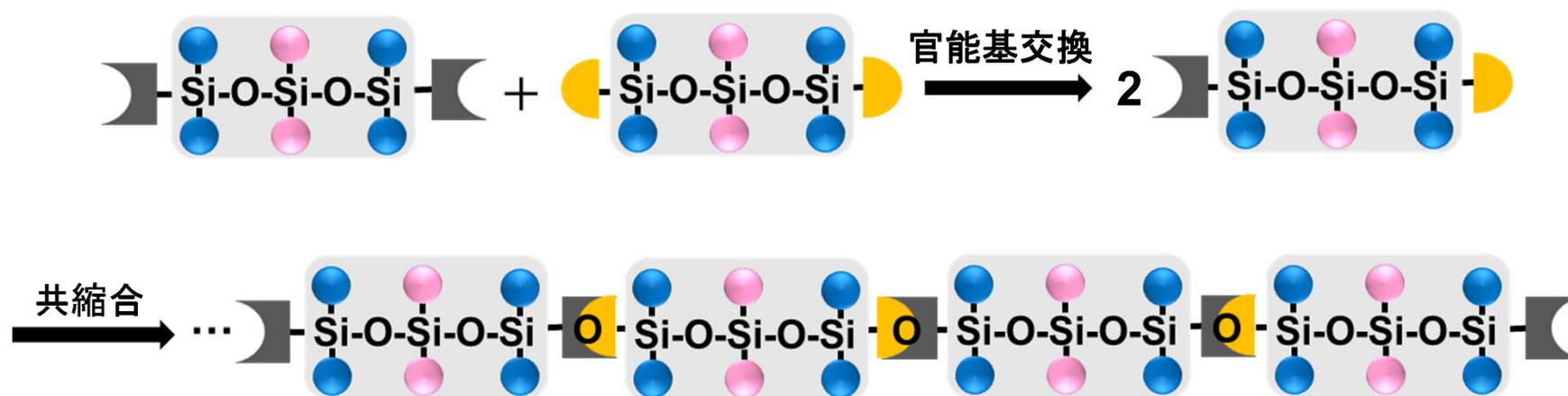
新たに開発したポリシロキサン精密制御技術

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オリゴシロキサンを用いれば、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



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

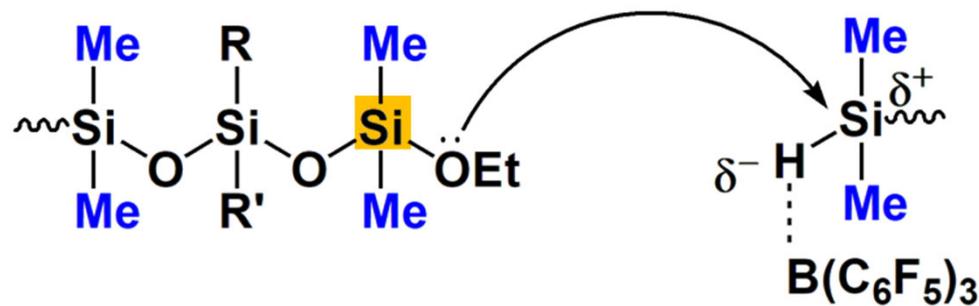
合成スキーム (例: ABA型の場合)



H末端オリゴマー

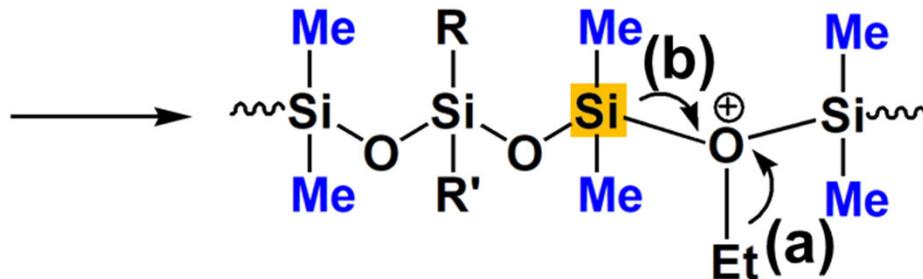
アルコキシ末端オリゴマー

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

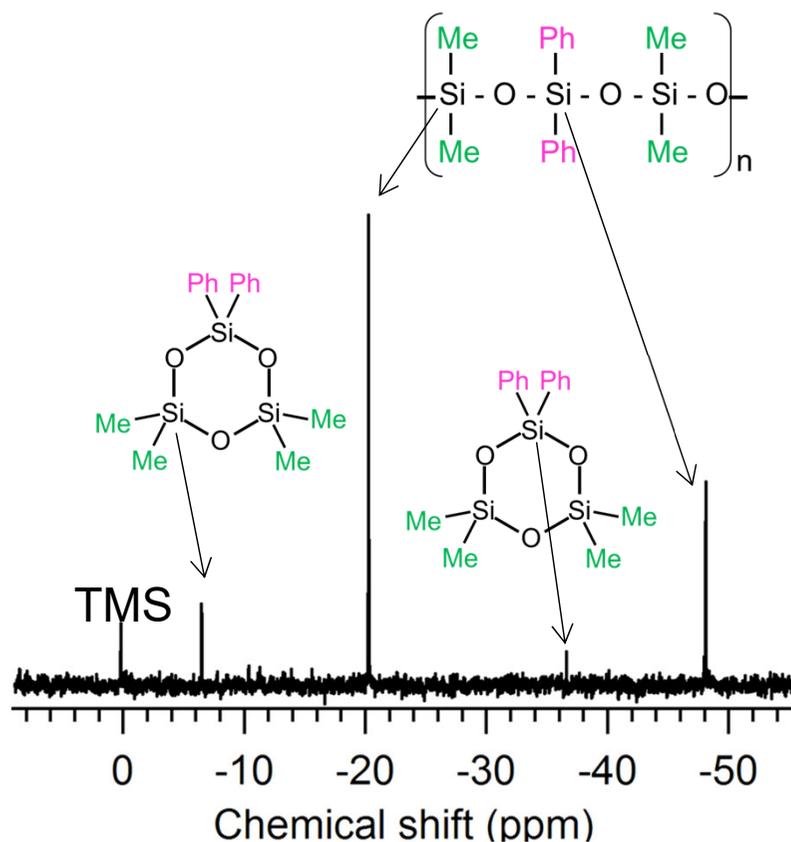


官能基交換が起きてもポリシロキサンの配列には影響しない

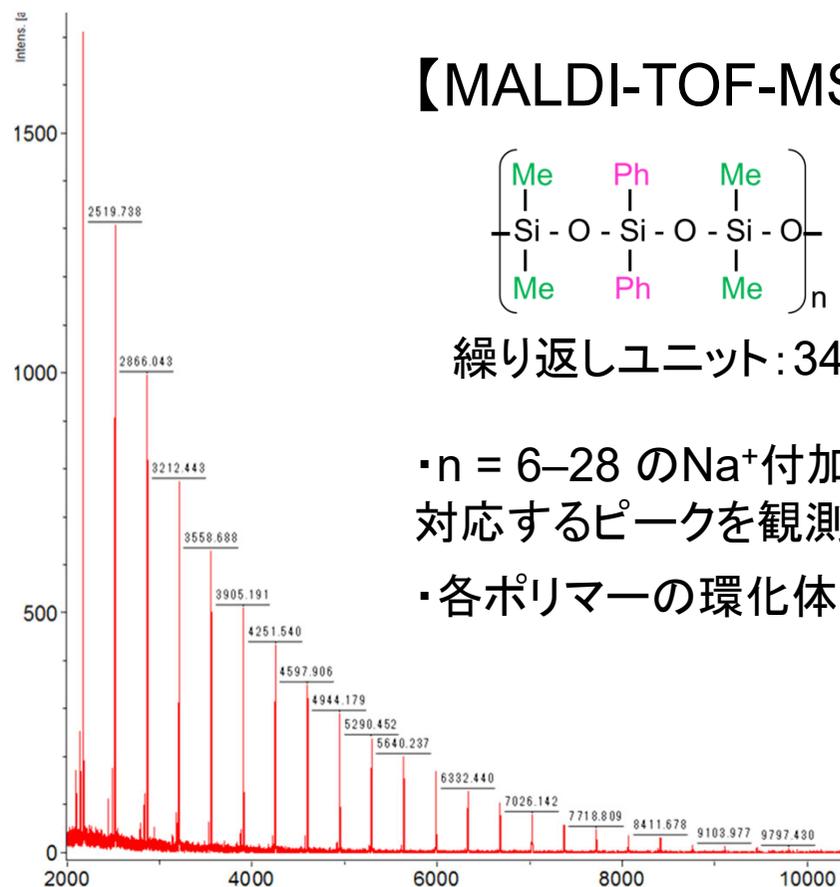
ABA型ポリシロキサン(A: SiMe₂, B: SiPh₂)の合成



【²⁹Si NMR】



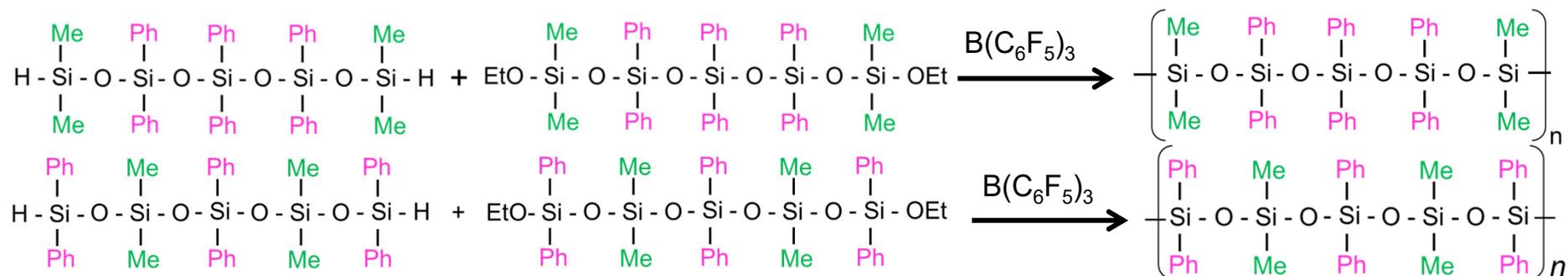
【MALDI-TOF-MS】



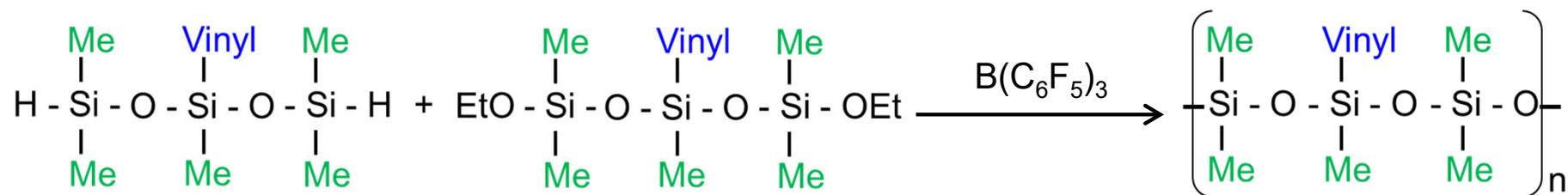
- ・n = 6–28 のNa⁺付加体に対応するピークを観測
- ・各ポリマーの環化体も観測

モノマー配列、側鎖官能基の多様化

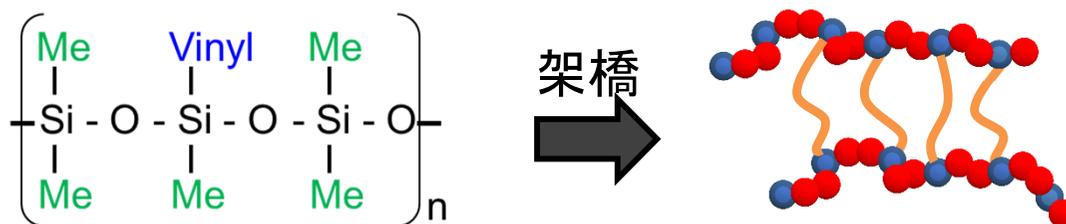
○ABBBAおよびBABAB型ポリシロキサンの合成 (A: SiMe₂, B: SiPh₂)



○ビニル基を有するABA型ポリシロキサンの合成

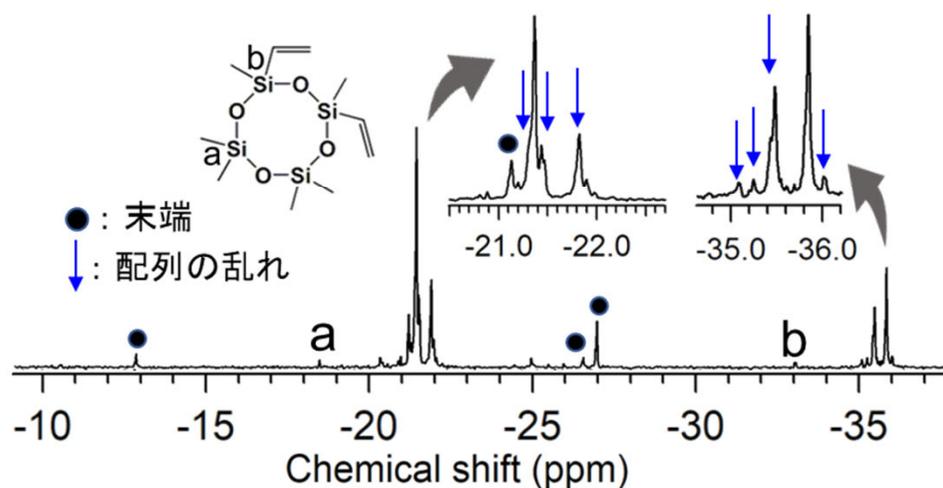
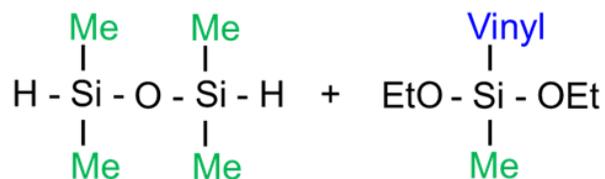


- ・機能性官能基が規則的に分布したポリシロキサンが合成可能
- ・架橋構造の制御されたシリコーンレジンの合成が期待

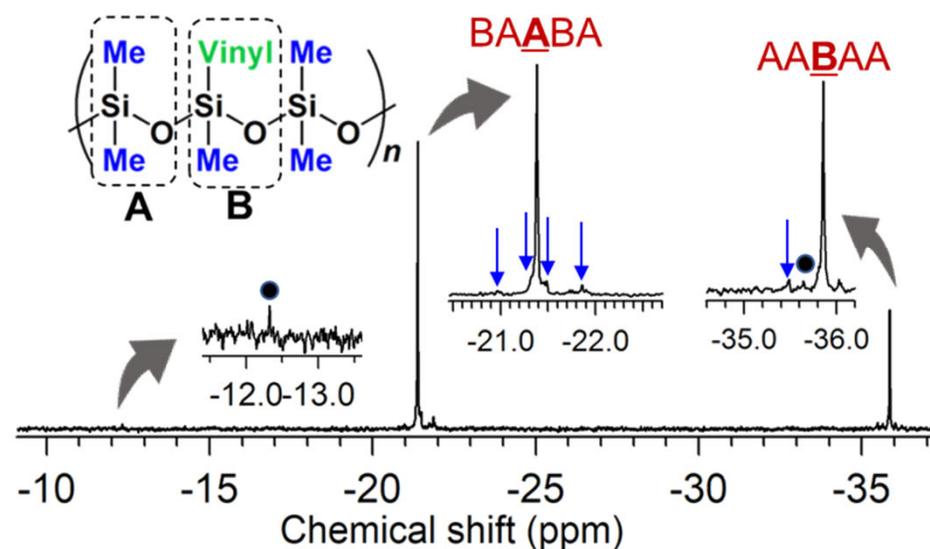
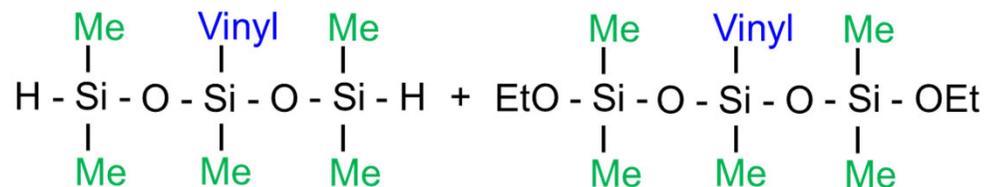


従来のポリシロキサン合成法との比較(ABA型)

従来法



本手法



	従来法	本手法
規則配列の割合	> 29%	> 82% (官能基交換の影響がないため)
ポリマーの収率	66%	96% (低分子量環状体の生成量が少ないため)

T環境Siを含む規則構造ポリシロキサン^oの合成

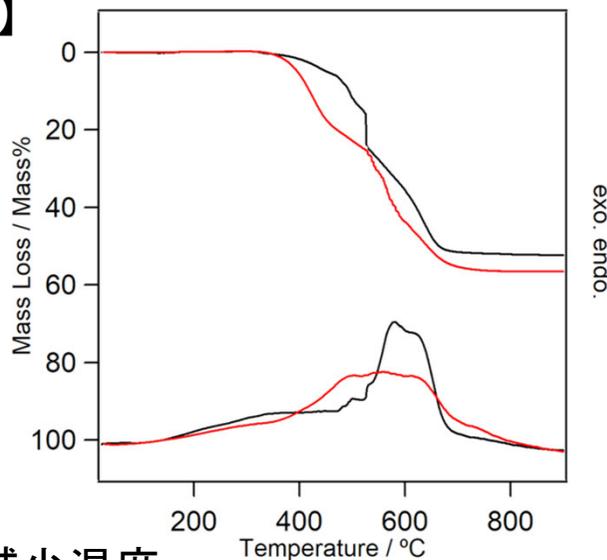
T環境Siを含んだ規則構造ポリシロキサン

→ 架橋密度が制御されたシリコーンレジン・ゴムの合成が期待



ラダー構造の形成が示唆

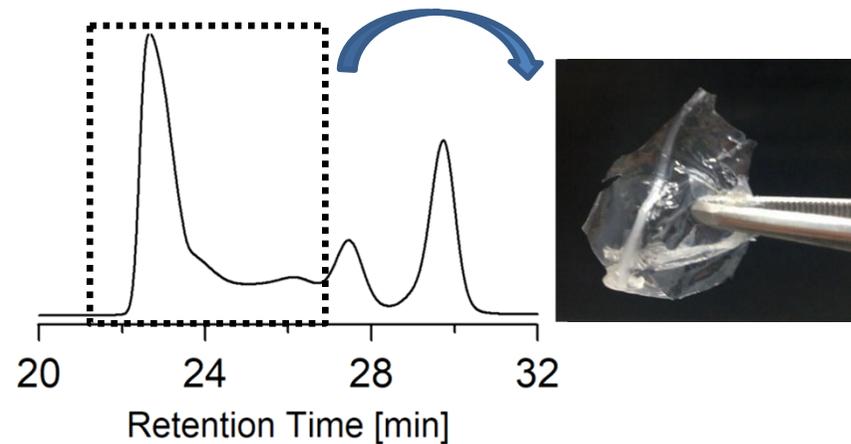
【TG (in air)】



5%重量減少温度

規則構造ポリシロキサン: 452°C

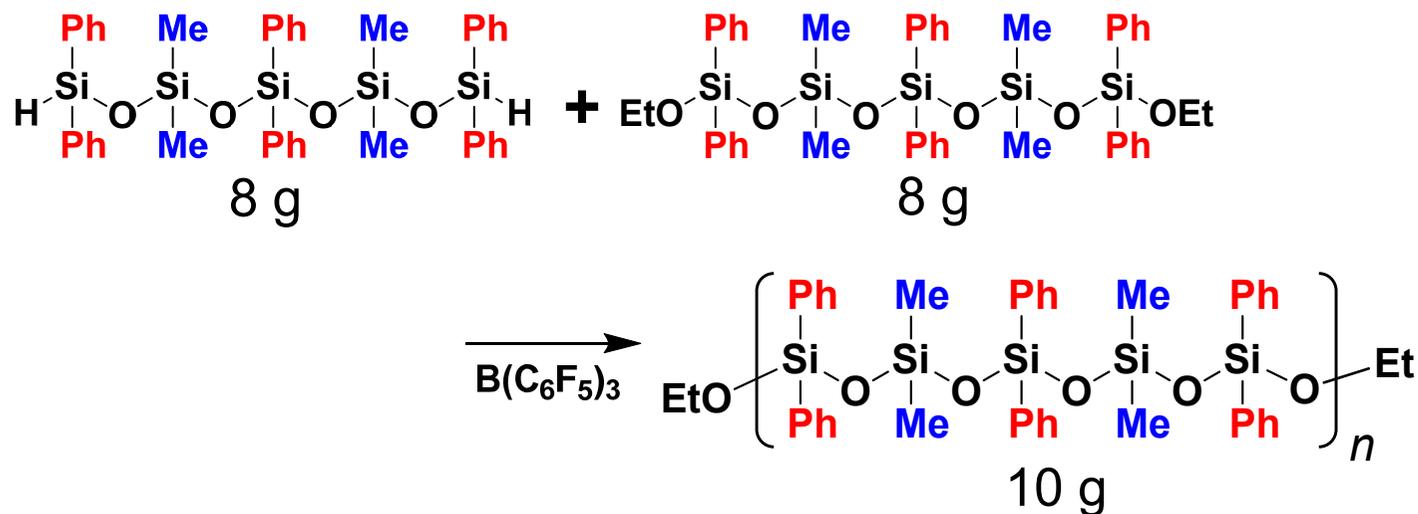
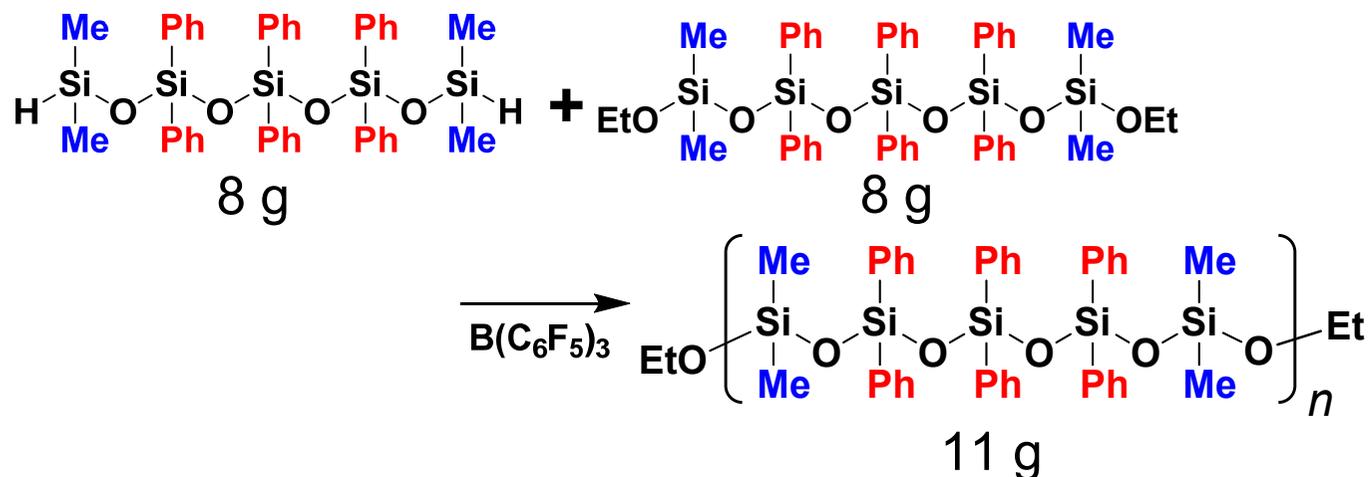
同組成のランダムポリシロキサン: 396°C



GPCで高分子量成分を分取
→ 無色透明固体

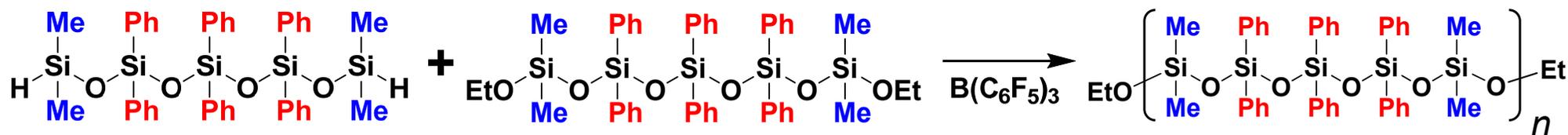
同組成で配列の異なるポリシロキサン合成

ABBBA, BABAB周期ポリシロキサンのスケールアップ合成

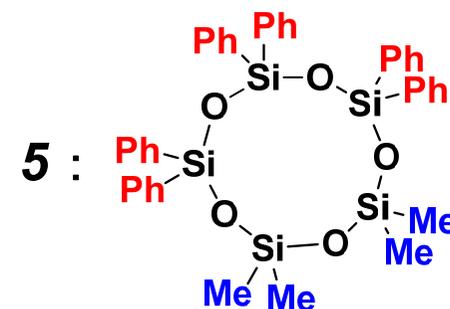
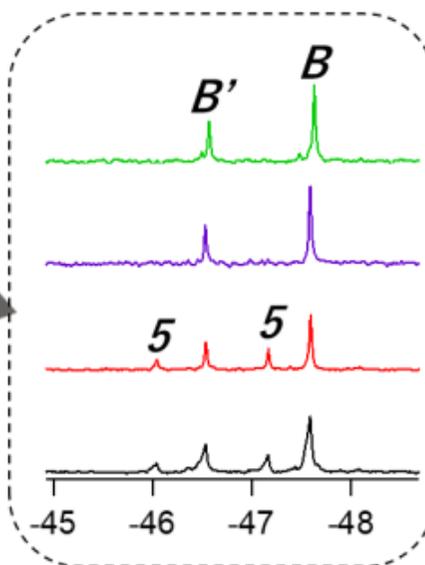
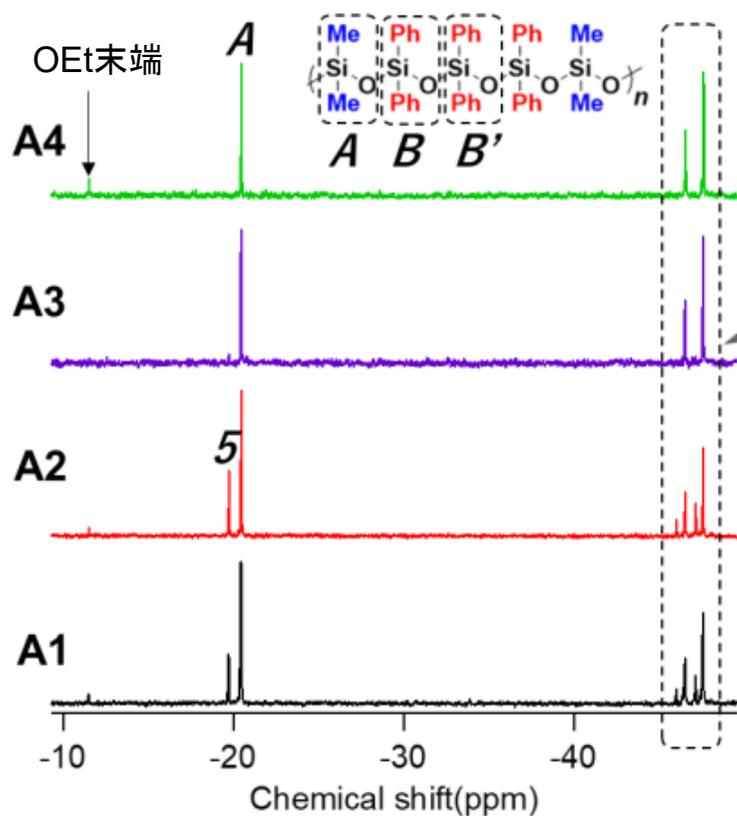


反応条件(温度、濃度)の最適化により環状オリゴマーの形成を抑制し、
ポリマー選択率を向上 → 10 gスケールでの合成手法を確立

ABBBA周期ポリシロキサン重合条件の検討



Entry	濃度	時間	温度	触媒/ mol%	$M_n \times 10^4$	$M_w \times 10^4$	M_n / M_w
A1	1 M	1 h	r.t.	1.0	0.078	1.4	7.8
A2	10 M	1 h	r.t.	1.0	0.10	6.1	61
A3	Neat	1 h	r.t.	1.0	0.18	3.7	20
A4	Neat	1 h	60 °C	1.0	0.28	8.9	32



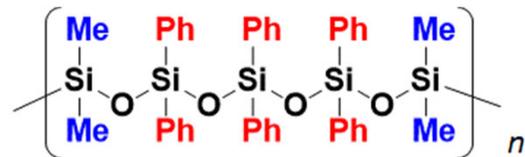
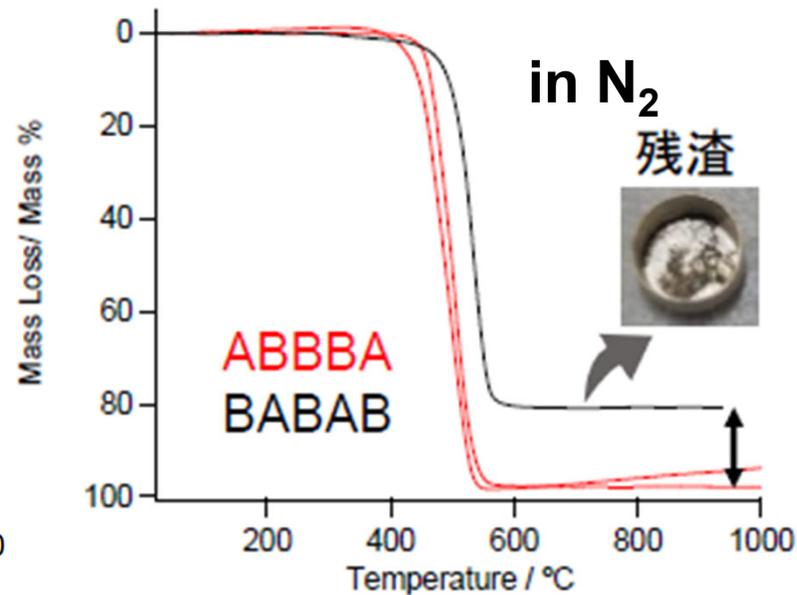
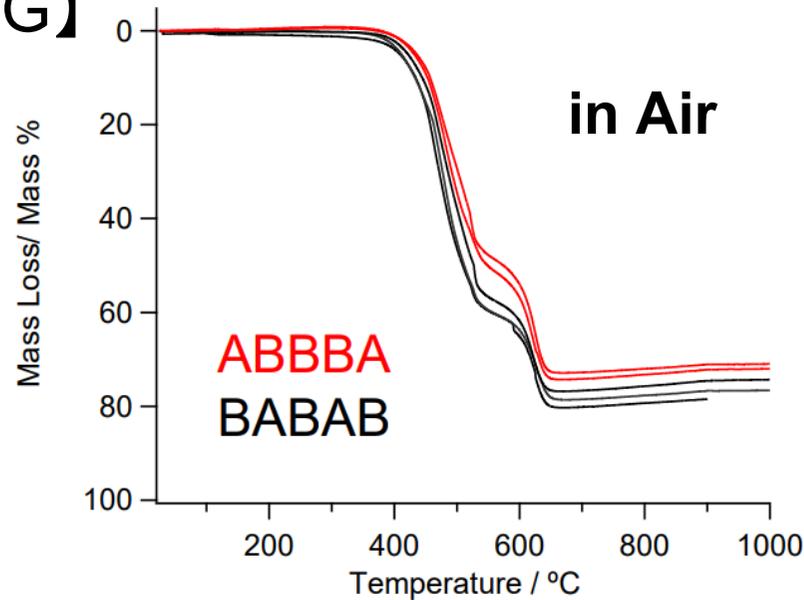
分子内縮合による
環状オリゴマー

- ・無溶媒での反応で5員環の生成を抑制
- ・60 °Cでの反応で重合度が増加

同組成で配列の異なるポリシロキサン熱物性比較

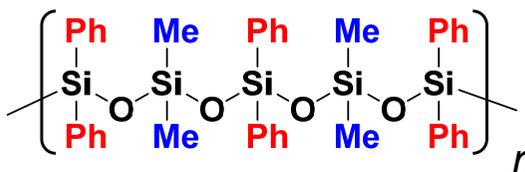
ABBBA型、BABAB型ポリシロキサンの熱分解挙動

【TG】



ABBBA

$M_w = 2.0 \sim 2.7 \times 10^4$



BABAB

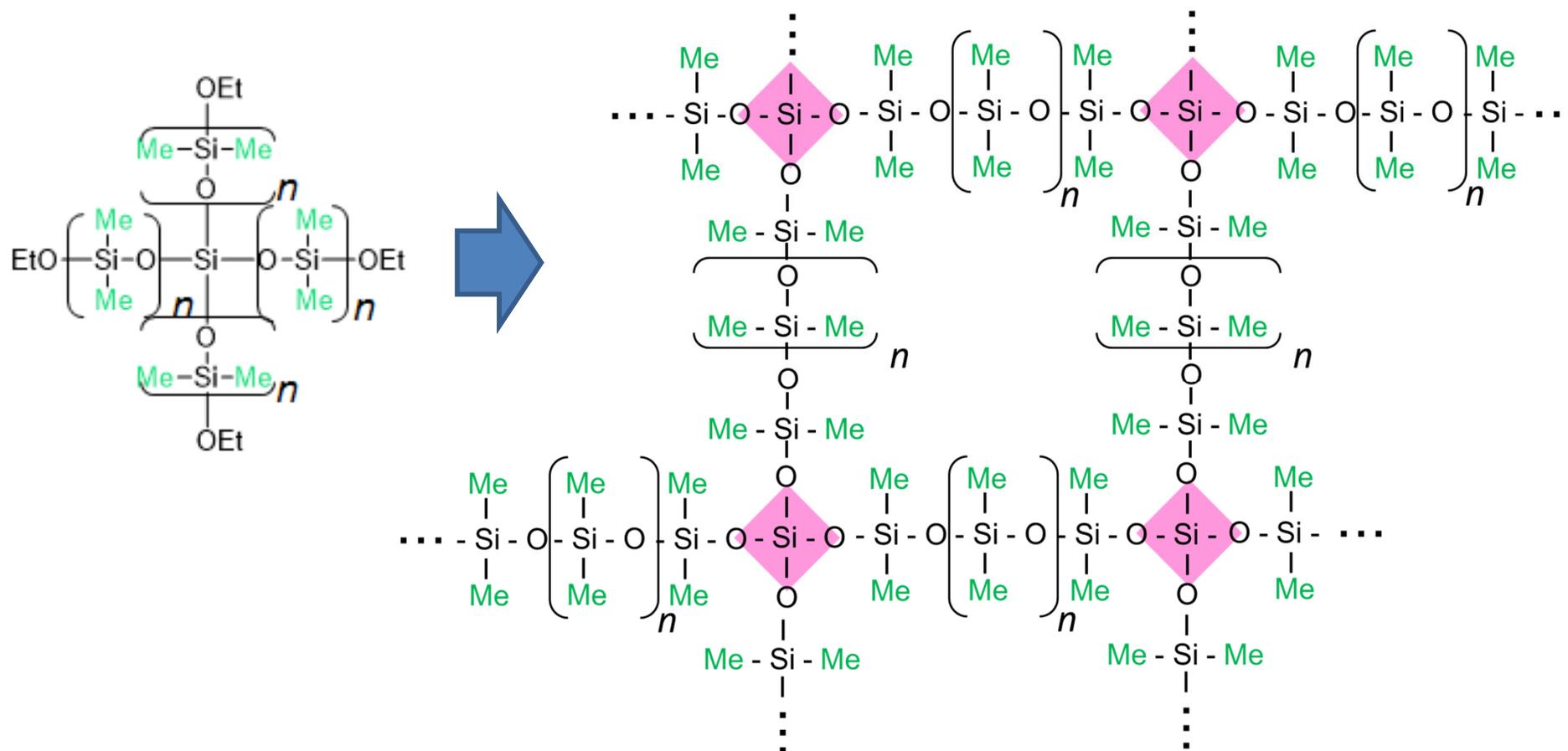
$M_w = 2.5 \sim 2.7 \times 10^4$

モノマー配列の違いにより、不活性
雰囲気中での熱分解挙動に変化

同程度の分子量となるようGPCで分取

Q環境Siを含む三次元構造ポリシロキサン^oの合成

Q単位をコアとし、D単位が分岐したスター型オリゴマーの重縮合



3次元架橋ポリシロキサン(エラストマー、レジン)

→ 封止剤やコーティング等として幅広い応用

架橋点(Q単位)の間隔が一定となることで、熱的性質や機械的性質、ガス透過性などの精密制御が期待

もみ殻由来のTEOSを用いたスター型オリゴマーの合成

TEOS:Me₂HSiCl= 1:16

1Lナスフラスコ

↓←H₂O 90 mL, ヘキサン 90 mL

↓←Me₂HSiCl 180 mL

↓←TEOS(産総研提供) 22.5 mL

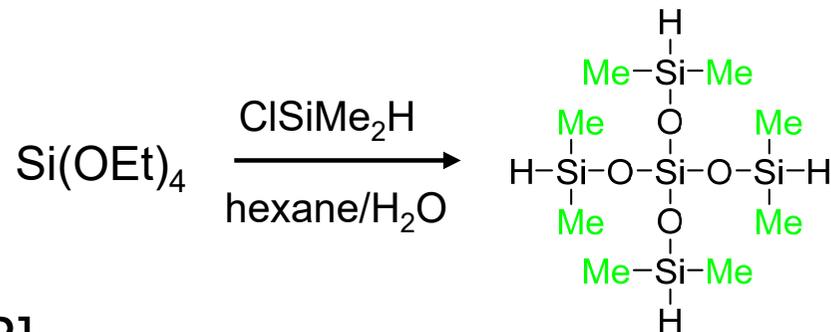
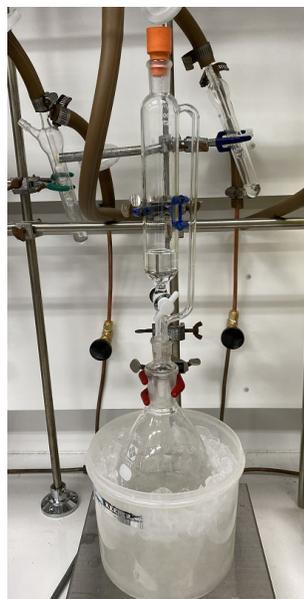
攪拌(r.t., 3 h)

↓
ヘキサン層抽出

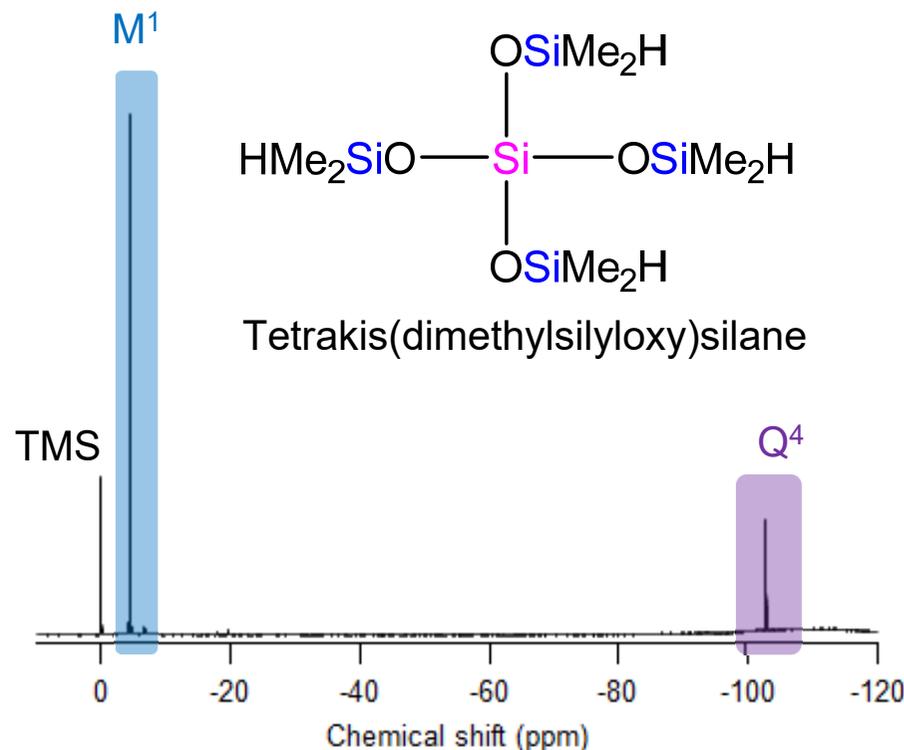
↓
溶媒除去

↓
蒸留
(25 mmHg, 50 °C)

↓
無色透明液体
(30.1 g、収率:90%)

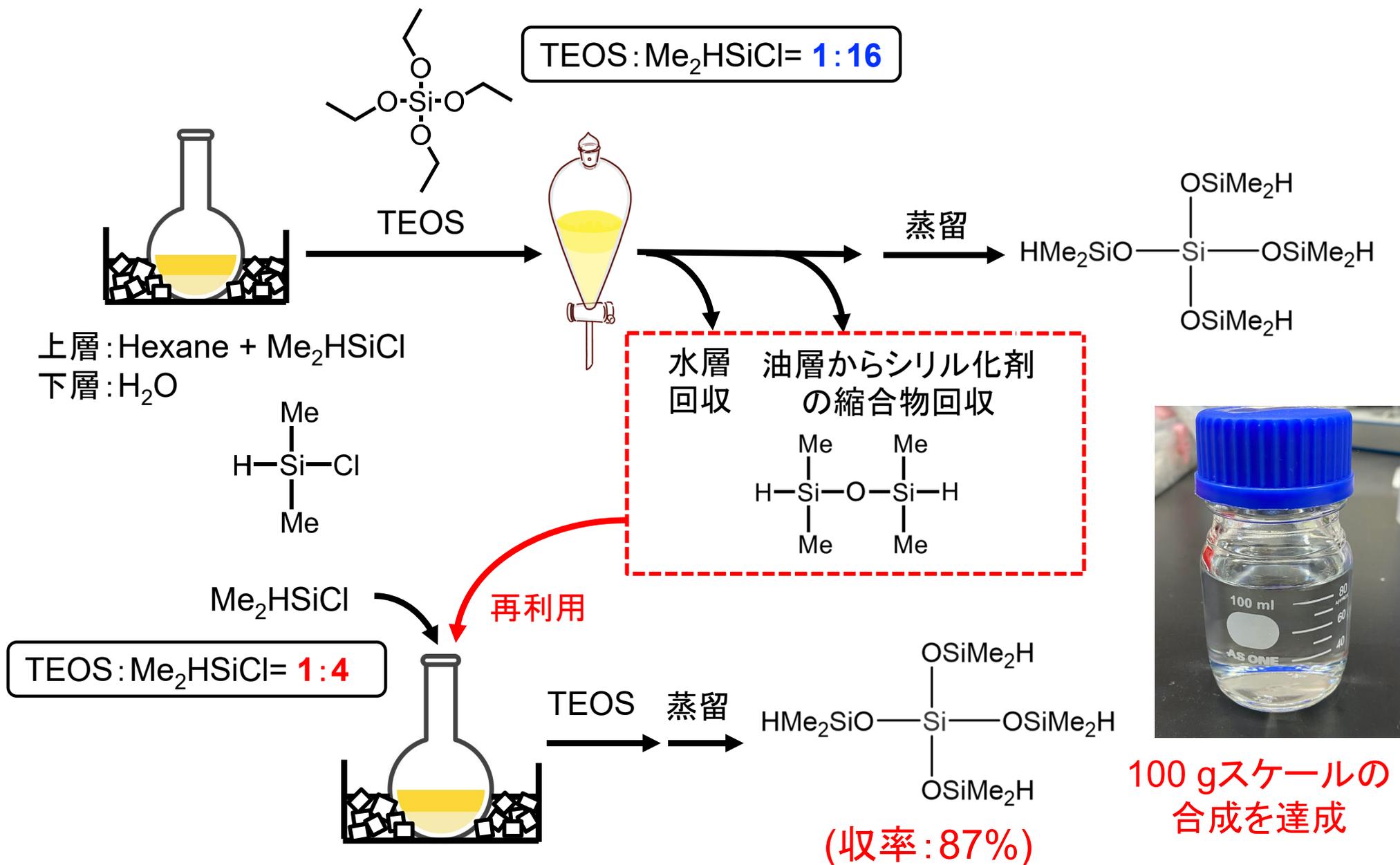


[²⁹Si NMR]



もみ殻由来のTEOSを用いた
Tetrakis(dimethylsilyloxy)silaneの高収率合成に成功

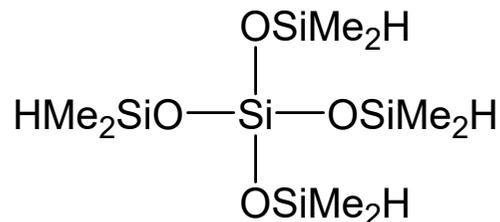
もみ殻由来のTEOSを用いたスター型オリゴマーの合成



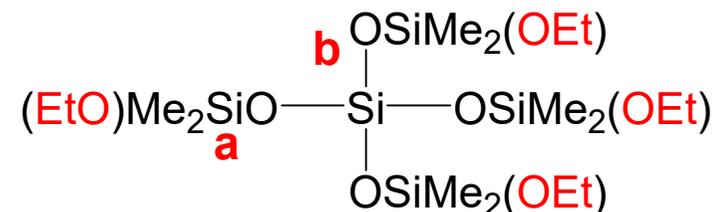
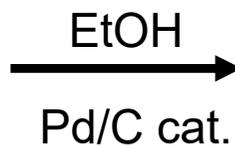
シリル化剤(縮合物)の再利用によりクロロシランの使用量を大幅に低減

もみ殻由来のTEOSを用いたスター型オリゴマーの合成

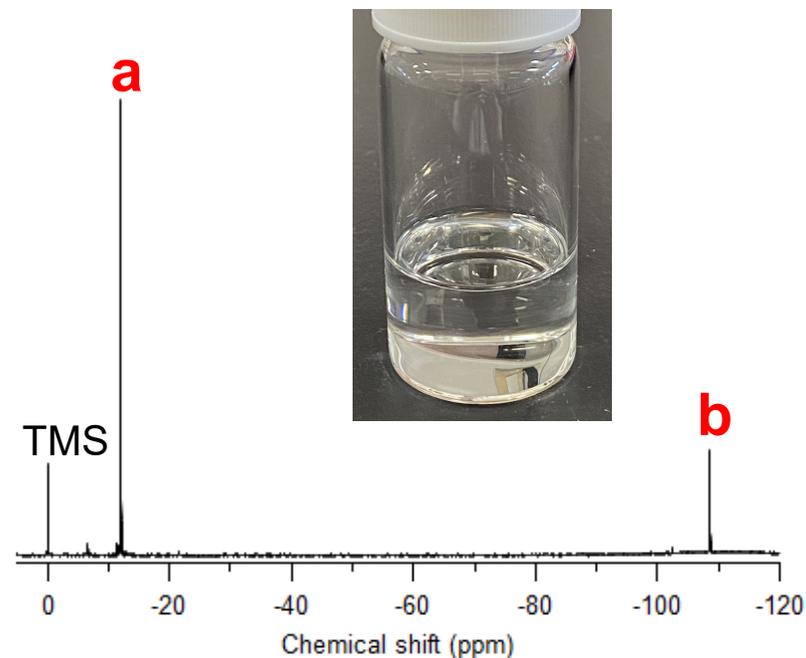
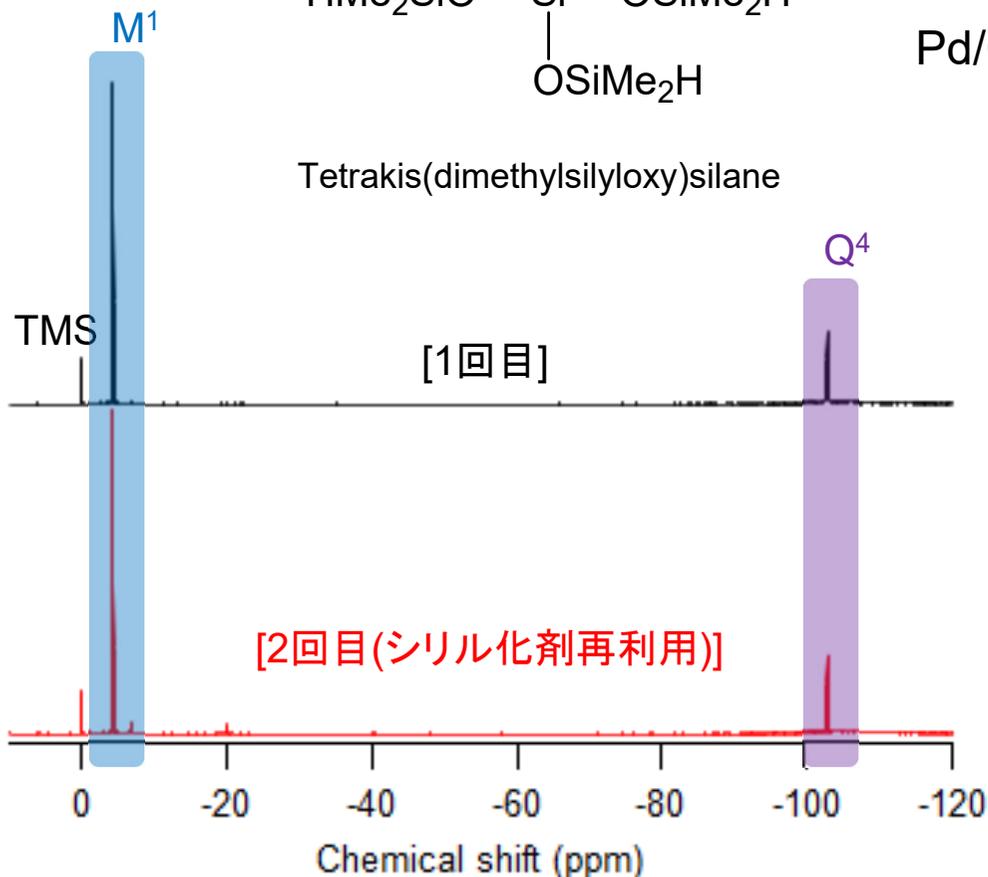
[²⁹Si NMR]



Tetrakis(dimethylsilyloxy)silane

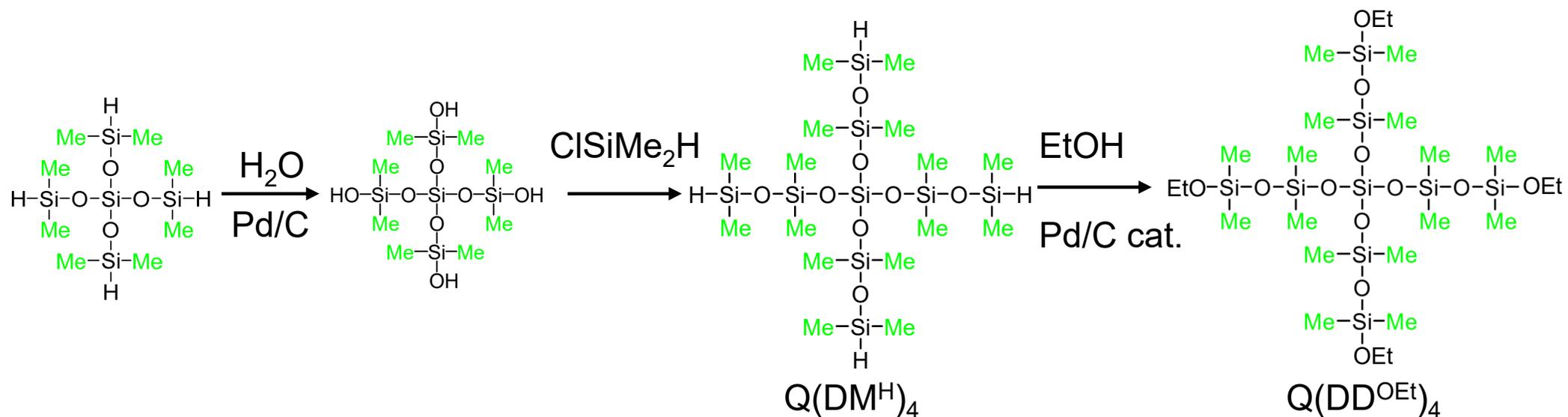


収率約70%(減圧蒸留後)

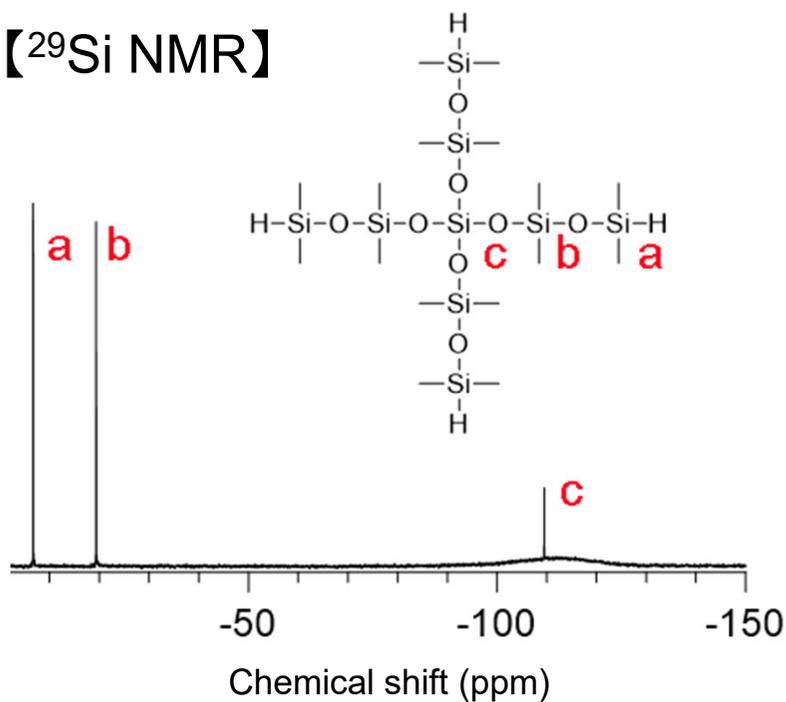


シリル化剤の再利用により、スター型オリゴマーの効率的な合成法を確立

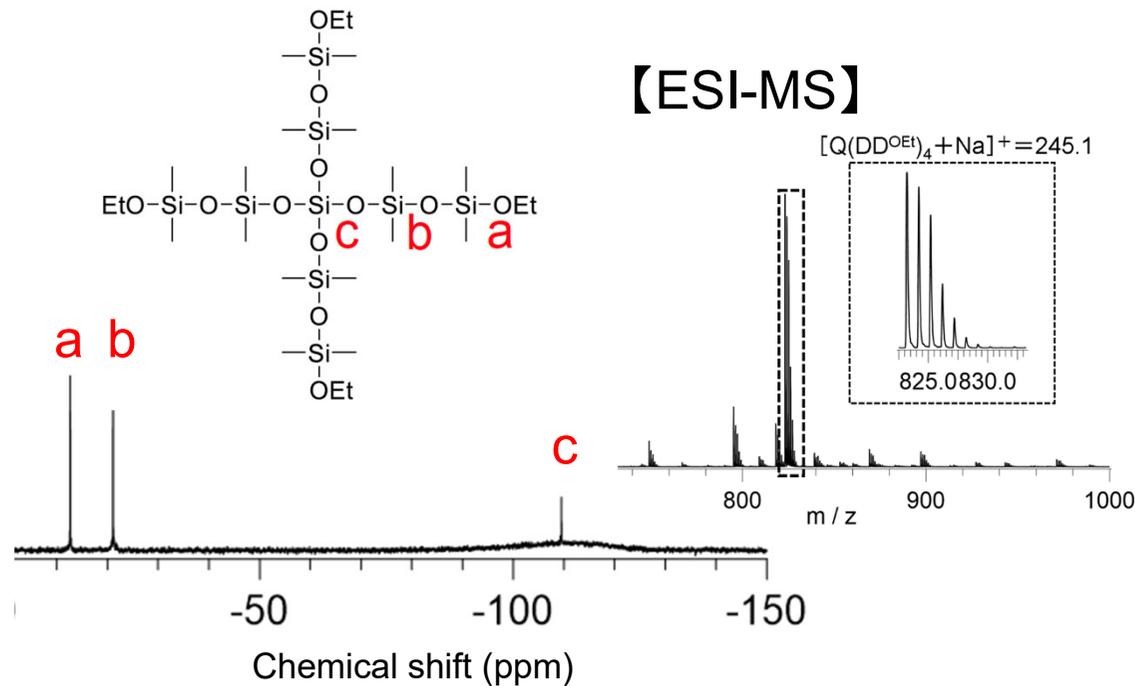
Q/D比の異なるスター型オリゴマー(D/Q = 8)の合成



【 ^{29}Si NMR】



【ESI-MS】



D/Q = 8のスター型オリゴマーの合成に成功

ポリシロキサン合成原料

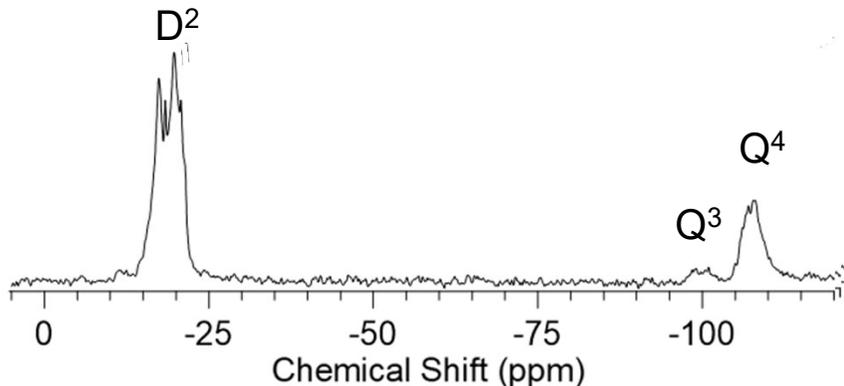
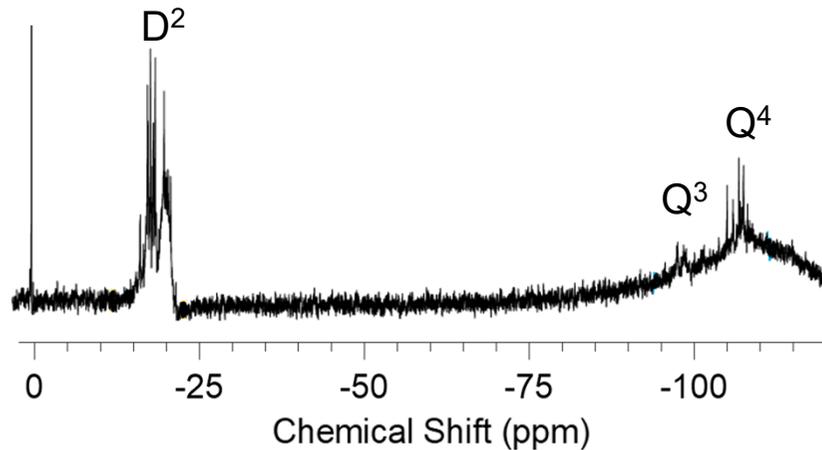
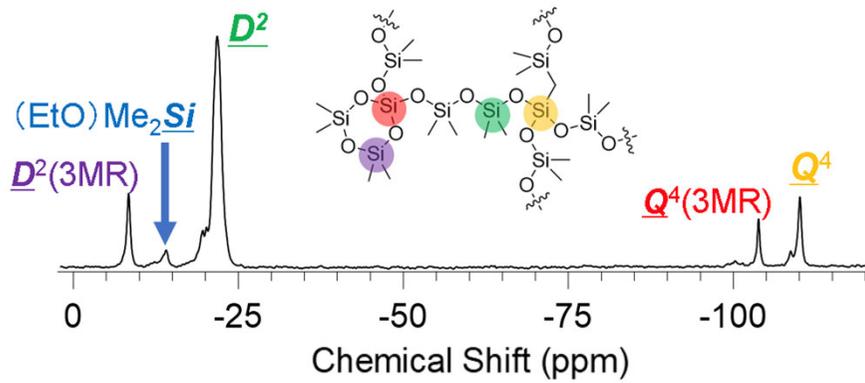
D/Q	スター型(H末端)	スター型(OEt末端)	ランダム型
4	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H---Si---O---Si---O---Si---H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{H} \end{array} $ <p>Q(M^H)₄</p>	$ \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{EtO---Si---O---Si---O---Si---OEt} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{OEt} \end{array} $ <p>Q(D^{OEt})₄</p>	$ \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{EtO---Si---OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array} + 2 \begin{array}{c} \quad \\ \text{OEt---Si---O---Si---OEt} \\ \quad \end{array} $ <p>TEOS EtO^{DD}OEt</p>
8	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H---Si---O---Si---O---Si---O---Si---H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{H} \end{array} $ <p>Q(DM^H)₄</p>	$ \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{EtO---Si---O---Si---O---Si---O---Si---OEt} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{OEt} \end{array} $ <p>Q(DD^{OEt})₄</p>	$ \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{EtO---Si---OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array} + 2 \begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ \text{EtO---Si---O---Si---O---Si---O---Si---OEt} \\ \quad \quad \quad \end{array} $ <p>TEOS EtO^{DDDD}OEt</p>

→ Piers-Rubinsztajn反応(B(C₆F₅)₃触媒)

→ Sol-gel 反応 (HCl触媒)

3次元構造ポリシロキサン合成 (D/Q = 4)

【 ^{29}Si NMR】



PR反応(スター型)



無色固体

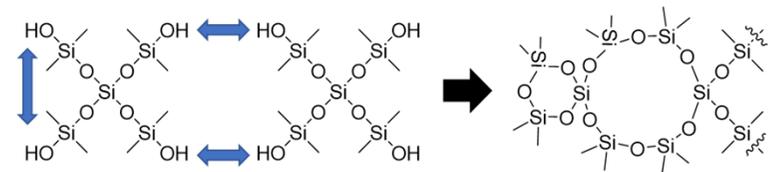
分子間縮合による3次元ネットワークの形成を示唆

Sol-gel反応(スター型)

【GPC】 $M_n=2.1 \times 10^3$, $M_w=1.6 \times 10^4$

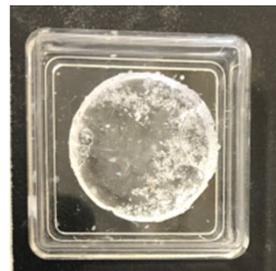


粘性液体



環構造の形成により分子間縮合が抑制された可能性

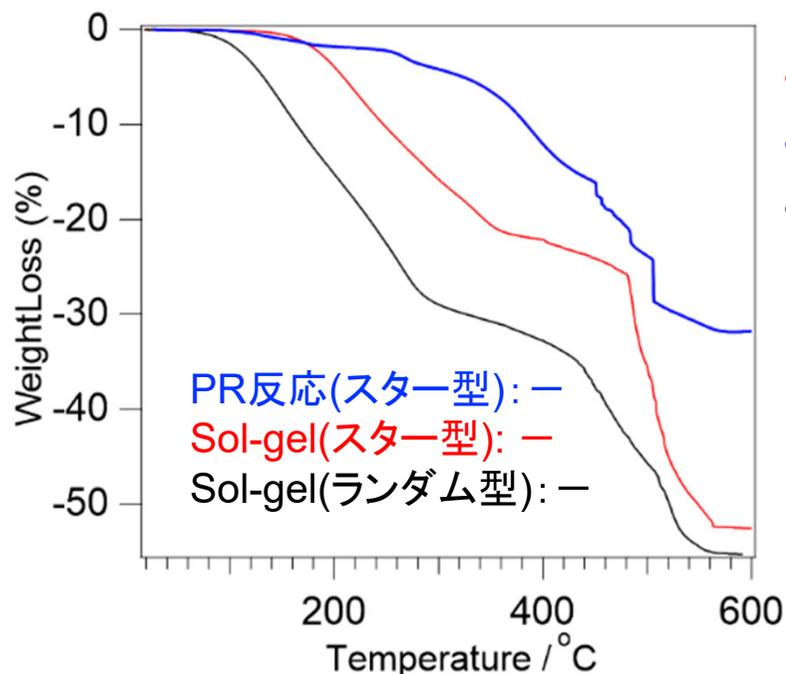
Sol-gel反応(ランダム型)



無色固体

熱分解特性の比較 (D/Q = 4)

【熱重量分析(air flow)】



5%重量減少温度

PR反応(スター型): 323 °C

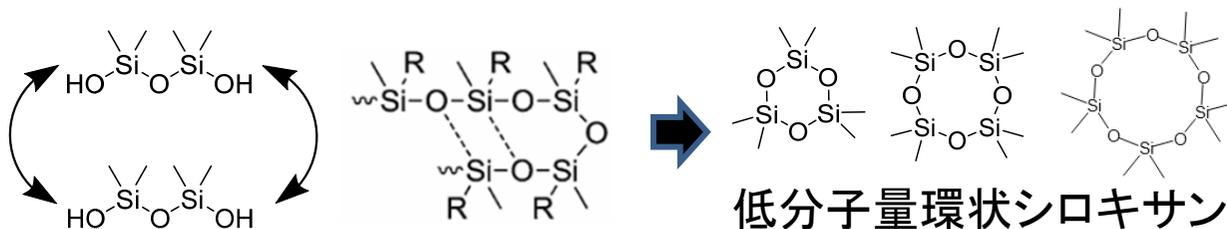
Sol-gel(スター型): 209 °C

Sol-gel(ランダム型): 139 °C



【低温域 (< 200 °C)における重量減少の要因】

D単位モノマー同士の縮合やD単位ポリシロキサン分解による環状シロキサンの形成

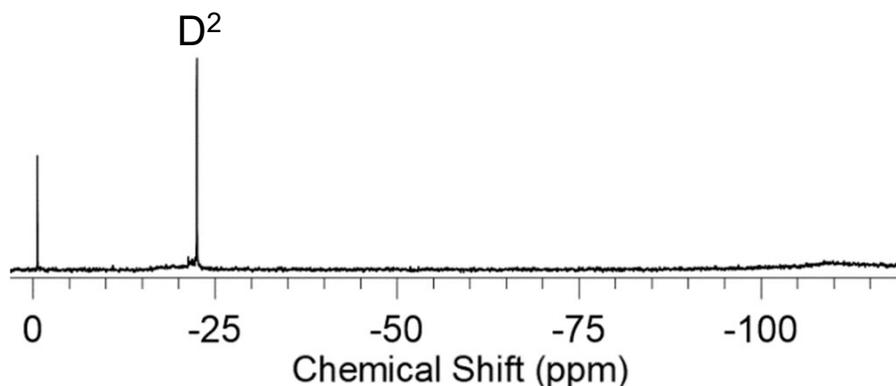
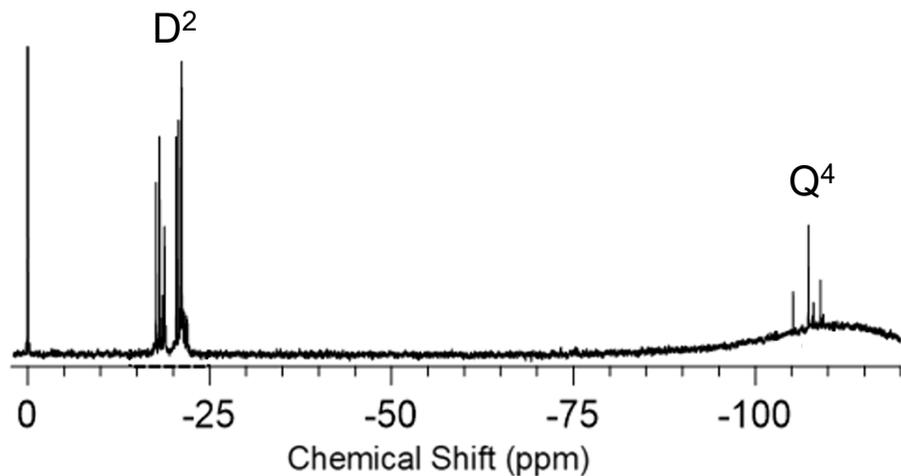
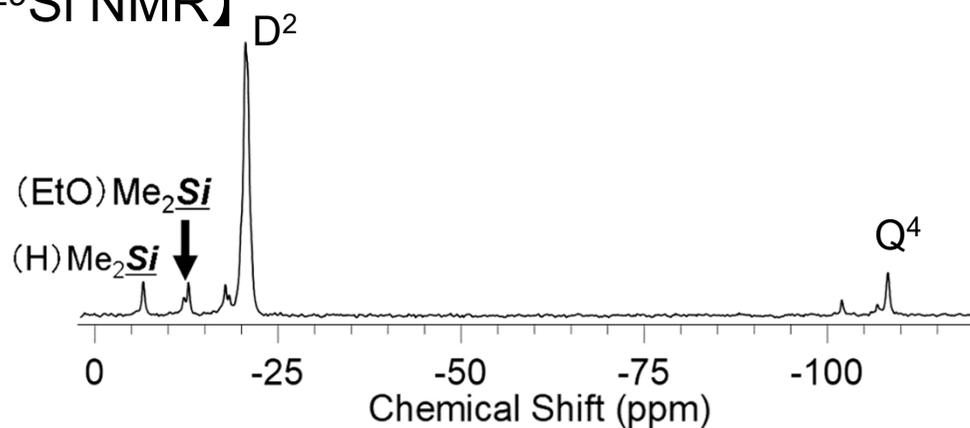


R. Hayami et al., *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **88**, 660 (2018).

ランダム型ポリシロキサンと比較して、スター型オリゴマーから得られるポリシロキサンが高い熱的安定性を有することを確認。

3次元構造ポリシロキサン合成 (D/Q = 8)

【²⁹Si NMR】



PR反応 (スター型)

無色固体

分子間縮合による3次元ネットワーク形成を示唆

Sol-gel反応 (スター型)

粘性液体

【GPC】 $M_n = 5.2 \times 10^2$ 、 $M_w = 1.6 \times 10^3$

$Q(DD^{OEt})_4$ 2~3 分子の縮合体

→ 縮合はほぼ完全に進行しているが、分子内縮合が大部分

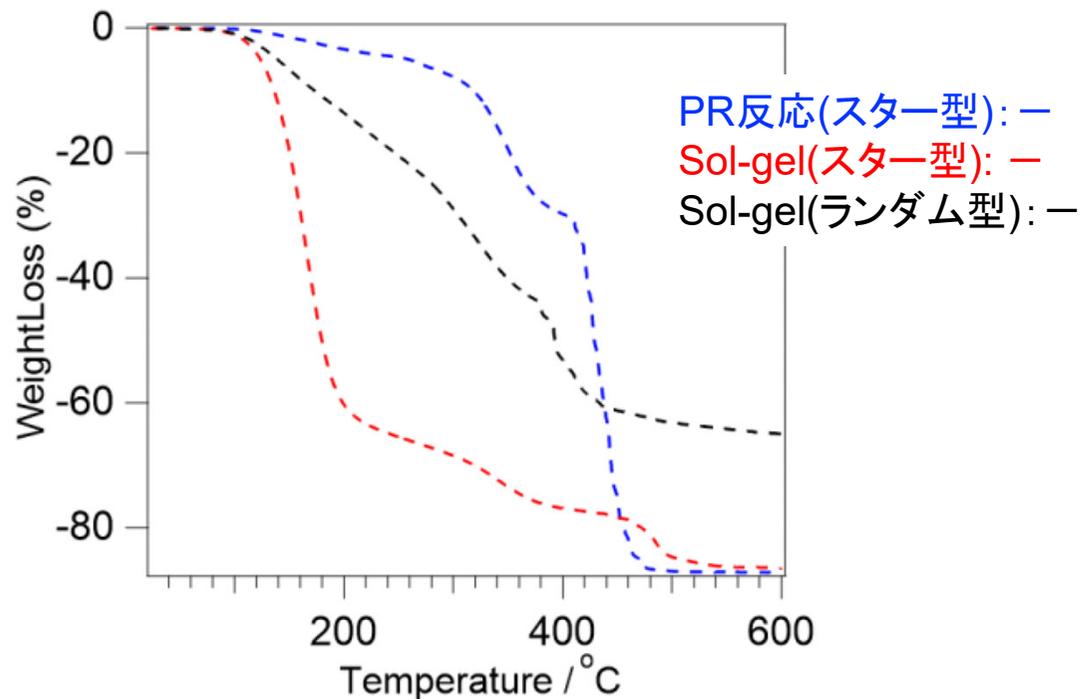
Sol-gel反応 (ランダム型)

粘性液体+不溶性固体 (相分離)

【GPC】 $M_n = 1.4 \times 10^3$ 、 $M_w = 3.1 \times 10^3$

→ $EtODDDDD^{OEt}$ 同士の縮合による環状シロキサン形成を示唆

熱分解特性の比較 (D/Q = 8)



5%重量減少温度

PR反応(スター型): 259 °C

Sol-gel(スター型): 124 °C

Sol-gel(ランダム型): 139 °C

D/Q = 4ポリシロキサンと同様、PR反応で最も高い熱安定性

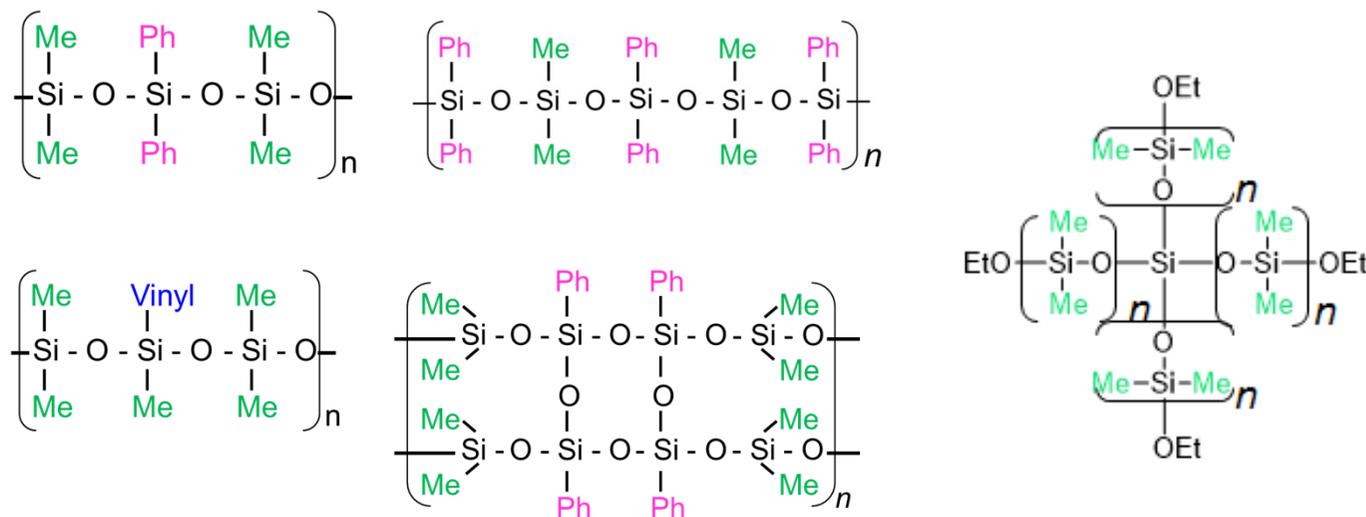
Sol-gel(スター型)では、200 °Cまでに60%の重量減少
→分子内縮合によって形成された低分子量オリゴマーの揮発

D/Q比が増加すると、Sol-gel反応では分子内縮合が支配的となり、熱安定性が著しく低下。ルイス酸触媒を用いたクロスカップリング反応が有効。

まとめ

・対称性を持つオリゴシロキサン^①の重縮合により、モノマー配列が制御されたポリシロキサン^②の合成技術を開発した。側鎖官能基(Me, Ph, Vinyl)の種類、配列周期の制御された鎖状ポリシロキサンの合成を達成した。

・T, Q単位Siの導入により、架橋構造を有する規則構造ポリシロキサンの合成を行い、従来の共重合法で得られるポリシロキサンと比較して優れた熱安定性を有することを明らかとした。



サンプル提供可能

謝辞

本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発(革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト)」(2012～2013)および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014～2021)の一環として行われた。