

● VH-SQ : 超耐熱性シルセスキオキサン誘導体

新事業企画推進部 新事業企画グループ 北村昭憲 鈴木 浩

1 緒言

シルセスキオキサン(以後SQと記す)は、 $\text{RSiO}_{3/2}$ で表される骨格構造(T単位)を有する化合物であり、Rに種々の官能基を比較的容易に導入できることから、有機特性と無機特性を相加・相乗的に発現して革新的機能を発揮し得る有機-無機ハイブリッド材料として、近年注目を集めている¹⁻⁷⁾。

SQに期待される機能の1つとして耐熱性が挙げられ、例えばヒドロシリル基を有するオクタヒドロオクタシルセスキオキサン(H-T₈)と不飽和基を有する有機化合物をヒドロシリル化することで得られた有機-無機ハイブリッドポリマーが、極めて高い耐熱性を有することが報告されている(図1)⁸⁾。しかし、カゴ型構造を有するH-T₈は非常に高価であるため、このような材料の実用化を進めることは困難である⁹⁾。

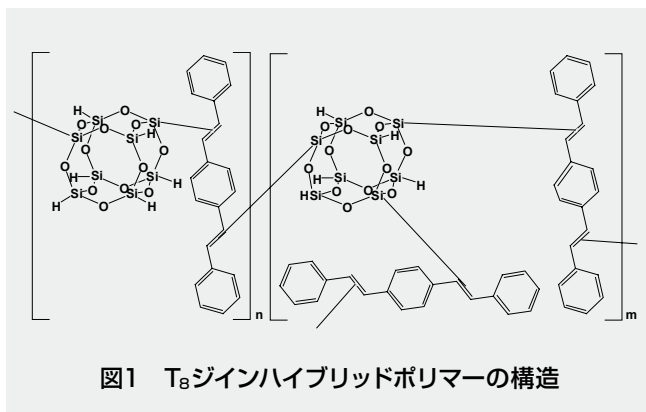


図1 T₈ジーンハイブリッドポリマーの構造

筆者らは、以前に工業的な面を考慮し、当社の製品であるトリエトキシシラン(TRIES)と、不飽和基含有トリアルコキシシランとを加水分解・共重縮合反応させて、同一分子内にヒドロシリル基とビニル基、スチリル基またはアクリロイル基を導入した混成型VH-SQ誘導体(ランダム構造やカゴ型構造などの混成物、以後VH-SQ誘導体と記す)を合成した。これをヒドロシリル化により架橋・硬化させたポリマーが高耐熱性を有することを報告した¹⁰⁾。

今回筆者らはVH-SQ誘導体の硬化メカニズムの解明とさらなる耐熱性の向上を目指した検討を行った。

その結果、ヒドロシリル基とビニル基を有するVH-SQの硬化メカニズムと耐熱性を発現する挙動は、触媒を用いない系(無触媒系)とPt触媒を用いる系(触媒系)とで異なることを明らかにした。

さらに原料モノマーの組成を適切に調節することにより、5%熱重量損失温度(T₅)が1,000℃以上である超耐熱性材料を創生することに成功したので(図2)、これらの結果について報告する。

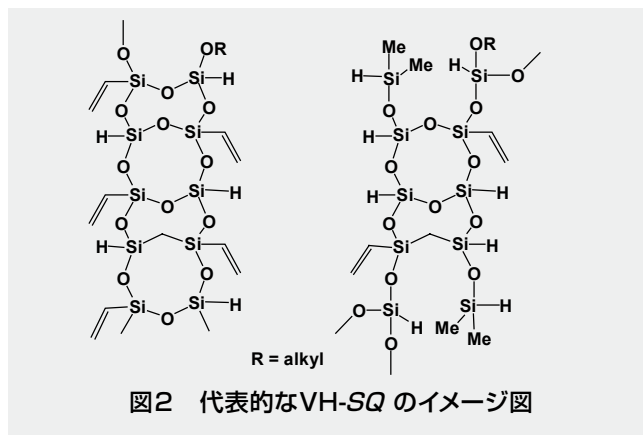


図2 代表的なVH-SQのイメージ図

2 実験

2.1 試薬

主原料であるトリエトキシシラン(TRIES)は東亜合成(株)製品を使用した。トリメトキシビニルシラン(V-TRIMS)および1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)は信越化学工業(株)製品を、2-プロパノール(IPA)は三井化学(株)製品をそれぞれ使用した。トルエン、キシレンおよび塩酸(35%)は和光純薬工業(株)製特級試薬を、Pt(0)・CO・[CH₂=CH(Me)SiO]₄の1.85-2.1wt% [CH₂=CH(Me)SiO]₄溶液はGelest社製試薬をそれぞれ使用した。

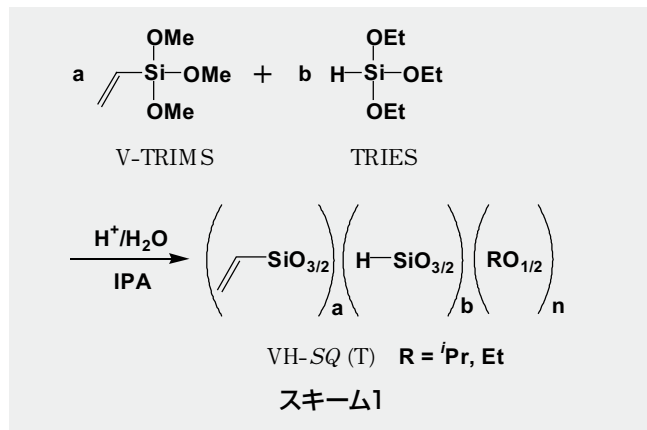
2.2 分析装置

¹H NMR(核磁気共鳴)スペクトルは日本電子(株)製JNM-EX270核磁気共鳴測定装置を用い、ベンゼン-d₆中の残留プロトン内部基準物質(δ=7.15ppm)として測定した。²⁹Si NMRスペクトルは日本電子(株)製JNM-EX400核磁気共鳴測定装置を用い、テトラメチルシランのベンゼン-d₆溶液を外部基準物質(δ=0 ppm)として測定した。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析は、(株)日立製作所製装置(カラムオープン:L-5020、カラム温度:40℃、RI検出器:L-3300、ポンプ:L-6250、溶離液:トルエン、流速1.0ml/min、カラム:日立化成工業(株)製GL-A-130S)を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルはPerkinElmer社製Spectrum 100フーリエ変換赤外分光分析装置を用いATR法で測定した。熱重量分析(TGA)はセイコー電子工業(株)製TG/DTA220示差熱重量同時分析装置を用い、昇温速度20℃/minで測定した。加熱硬化はエスベック(株)製SPHH-201恒温器を用いた。吸着剤捕集-加熱脱着・低温濃縮-ガスクロマトグラフ/質量分析(TCT-GC/MS)は、(株)島津製作所製GP-5050Aガスクロマトグラフ質量分析計とクロムパック社製CP-4020およびTMD253H熱脱離型冷却捕集

導入装置を用いて測定した。粘度は(株)東京計器製EMD型粘度計を用い、25°Cで測定した。

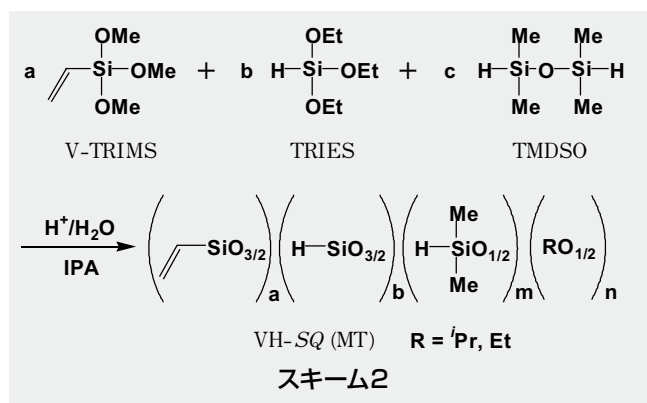
2.3 VH-SQの合成

2.3.1 T単位からなるVH-SQ (T)の合成



1,000ml四つ口フラスコにTRIES49.3g(300mmol)、V-TRIMS 35.6g(240mmol)を秤取し、反応系を窒素雰囲気にした。IPA 144.4g、キシレン288.8gを溶媒として用い、室温で系内をかき混ぜながら1.3%塩酸29.6gを1時間で滴下した。そのまま30分間かき混ぜた後、室温で一晩放置した。さらにキシレン225.1gを加えた後、溶媒等を減圧留去し、ほぼ無色の高粘性液体を得た。収量38.6g、粘度280,000mPa·s(25°C)、 $M_w=2,400$ ($M_w/M_n=2.0$)。

2.3.2 MおよびT単位からなるVH-SQ (MT)の合成



TRIES 246.4g (1,500mmol)、V-TRIMS 74.1g(500mmol)、TMDSO 67.2g (500mmol)、IPA 500.0g、トルエン1000.0g、1.3%塩酸135.9gを用いて、2.3.1と同様にして反応させた後、溶媒等を減圧留去し、ほぼ無色の液体を得た。収量157.4g、粘度190mPa·s (25°C)、 $M_w=3,400$ ($M_w/M_n=2.1$)。

2.4 VH-SQの硬化

無触媒系の硬化では、VH-SQをガラス基板上に塗布し(膜厚: 60-70 μ m程度)、大気中、恒温器内で130°C×4時間加熱した後、23°Cで一晩放置した。

触媒硬化系では、スクリー管瓶にVH-SQを秤取し、Pt(0)·CO·[CH₂=CH(Me)SiO]₄の1.85-2.1wt% [CH₂=CH(Me)SiO]₄溶液を添加した後(Pt換算でVH-SQに対し100または400wtppm)、室温でしばらくかき混ぜてから23°Cで一晩放置した。

3 結果および考察

3.1 VH-SQの合成

3.1.1 VH-SQ (T)の合成

V-TRIMS: TRIES = 4:5のモル比で加水分解・共重縮合させて合成したVH-SQ (T)の¹Hおよび²⁹Si NMRスペクトルを図3および4に示す。

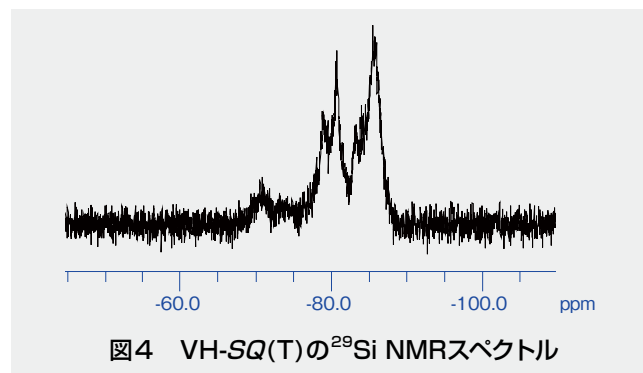
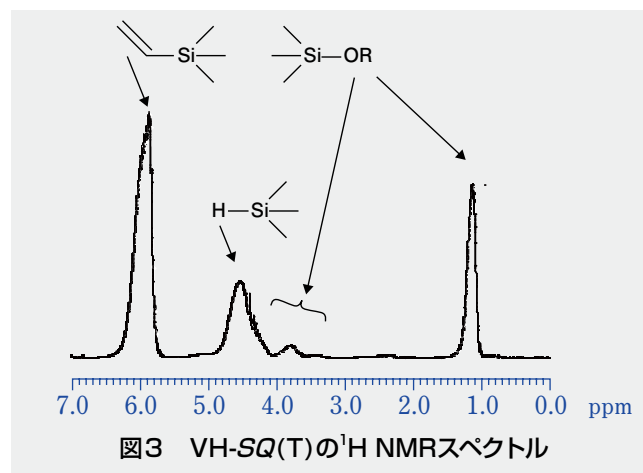


図3より、4.2~4.8ppmにT単位に直結したH-Si基に由来するシグナルが、5.8~6.3ppmにビニル基に由来するシグナルがそれぞれ観測された。また、1.1~1.3ppmおよび3.7~3.9ppm付近にRO-Si(アルコキシ基)に由来するシグナルが観測された。すなわち未反応のアルコキシ基(イソプロポキシ基およびエトキシ基)がVH-SQ(T)の末端に残存していることが確認され、CH₂=CH-SiO_{3/2}: H-SiO_{3/2}: *i*PrO_{1/2}: EtO_{1/2}=4:5:0.75:0.21(モル比)と算出された。アルコキシ基の残存量はおよそ7.4wt%と見積もられた。

図4より、不規則なT構造に由来するいくつかの幅広いシグナルが-90~-70ppmの領域で観測された。これらのスペクトルの結果から、得られたVH-SQ(T)の構造は図5に示したようなランダム構造を取っているものと推測された。

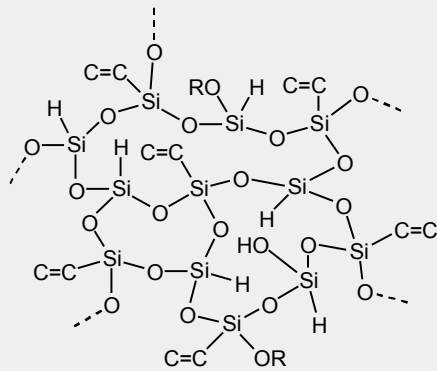


図5 VH-SQ(T)の推定構造 (ランダム構造)

3.1.2 VH-SQ (MT)の合成

V-TRIMS : TRIES : TMDSO = 1 : 3 : 1のモル比で加水分解・共重縮合させて合成したVH-SQ(MT)の¹Hおよび²⁹Si NMRスペクトルを測定した結果、VH-SQ (T)と同様のシグナルに加えて、前者では4.9 ~ 5.1 ppmにTMDSOに由来するH-Si基のシグナルが、後者では-2 ~ -5 ppmにM構造に由来する幅広のシグナルが観測された(未掲)。これよりVH-SQ (MT)もランダム構造をとっているものと推測された。¹H NMRスペクトルより求めた各成分の組成比はCH₂=CH-SiO_{3/2} : H-SiO_{3/2} : H(Me)₂SiO_{1/2} : ¹PrO_{1/2} : EtO_{1/2} = 1 : 3 : 1.03 : 0.21 : 0.05(モル比)であり、TMDSOの反応率は約52%、アルコキシ基の残存量はおよそ3.8 wt%と見積もられた。

3.2 VH-SQの硬化と耐熱性

3.2.1 無触媒系での硬化メカニズムと硬化物の耐熱性

VH-SQ (T)を大気中、130°Cで加熱硬化させた結果、2時間後にはSQの表面がタックフリーとなり、硬化した。VH-SQ (T)を空气中、温度を130°Cと一定に保ってTGAを行った結果を図6に示す。これより2時間後までは重量損失が観測されたが、その後ほとんど重量変化は認められず、4時間後(硬化終了後)の重量損失率は8.5%であった。¹H NMRスペクトルより算出されたアルコキシ基残存量は7.4wt%であり、硬化中の重量損失率と比較的良好一致した。

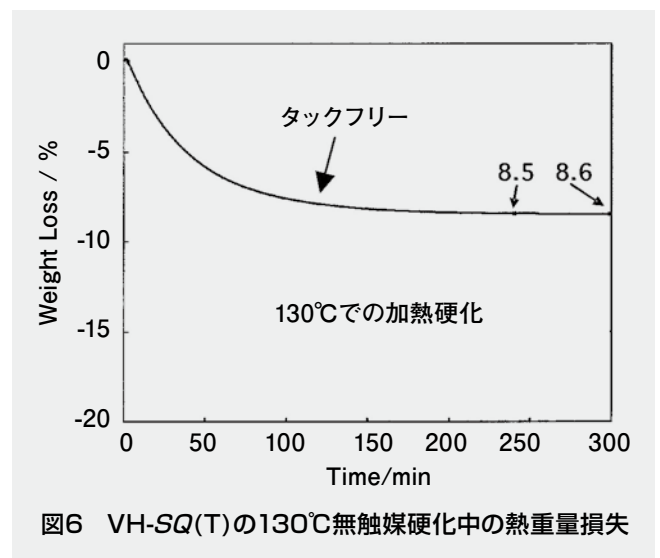


図6 VH-SQ(T)の130°C無触媒硬化中の熱重量損失

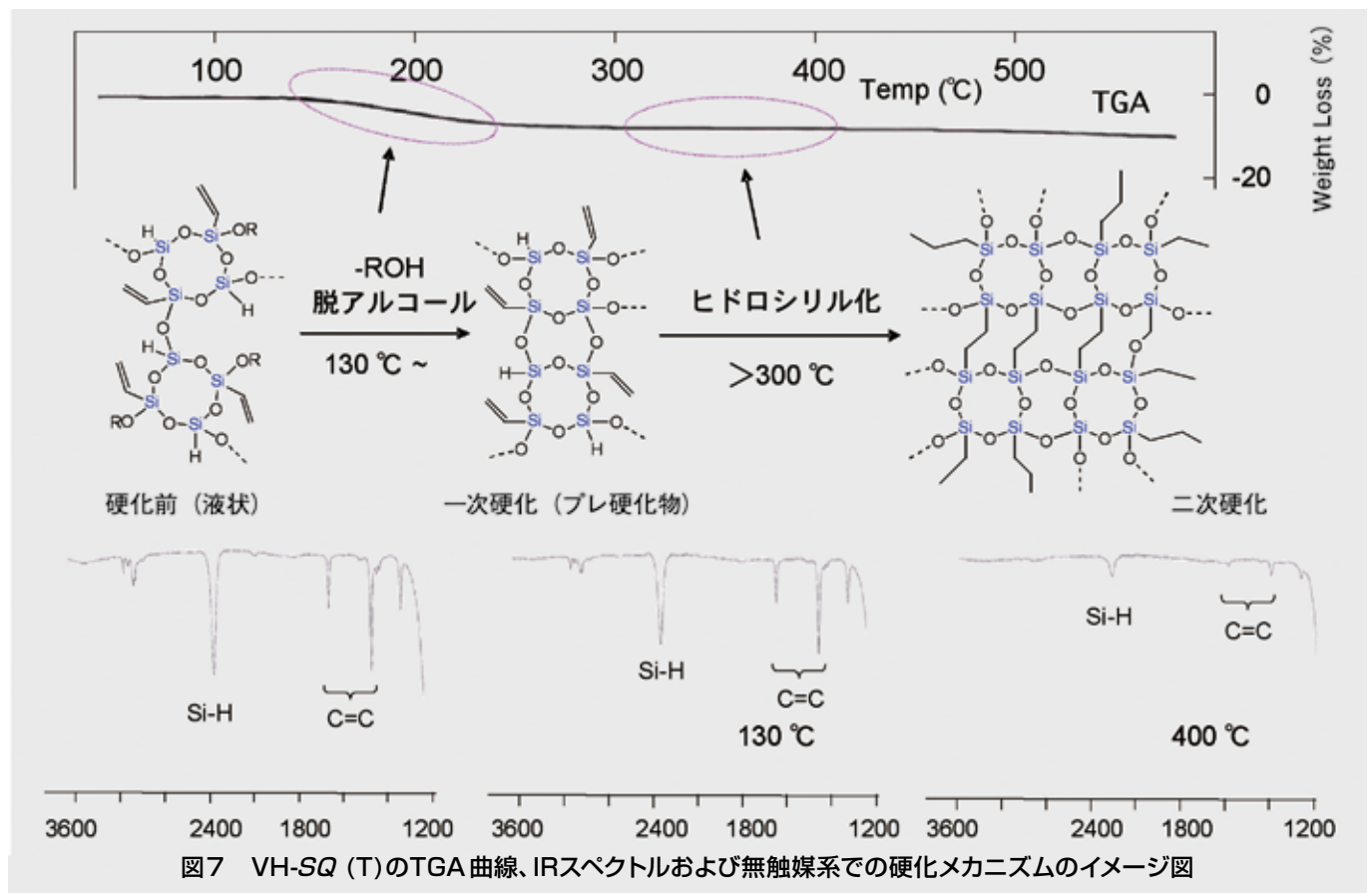


図7 VH-SQ (T)のTGA曲線、IRスペクトルおよび無触媒系での硬化メカニズムのイメージ図

また、VH-SQ(T)を100℃×15分間加熱して発生したガス成分をTCT-GC/MSにより分析した結果、主な成分として2-プロパノールおよびエタノールが検出された(未掲)。このことは残存アルコキシ基が加熱により分解、脱アルコールしたことを支持している。

図7に硬化前の液状のVH-SQ(T)をTGAに供した結果得られた曲線、VH-SQ(T)の硬化前、130℃での硬化後および窒素中で400℃までTGAを行った後の灰分のIRスペクトルをそれぞれ示した。130℃での加熱硬化前後において2250cm⁻¹に観測されるH-Si基由来の特性吸収と1600および1410cm⁻¹に観測されるビニル基由来の特性吸収には、いずれもほとんど変化は認められなかった。

以上のことより、VH-SQ(T)の130℃での無触媒系での硬化(一次硬化)は、残存アルコキシ基の加水分解・重縮合によるシロキサンネットワークの形成による架橋が主な要因であると推定された。

130℃で一次硬化させたVH-SQ(T)硬化物のTGA結果を図8に示す。

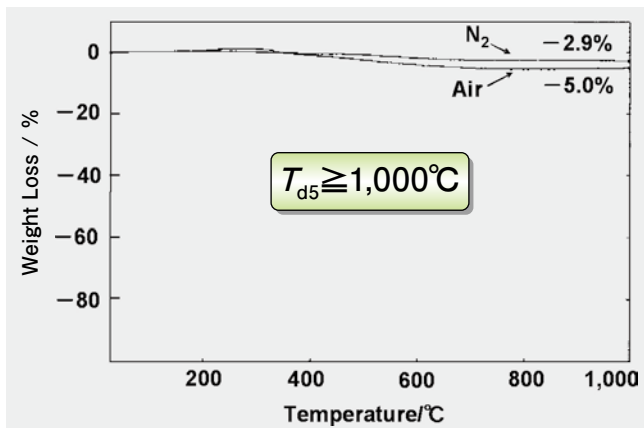


図8 VH-SQ(T)の一次硬化物(130℃×4h)のTGA曲線

VH-SQ(T)の一次硬化物は窒素中および空気中において極めて高い耐熱性を示し、Td₅は1,000℃以上、1,000℃における重量損失率は窒素中で2.9%、空気中で5.0%と超耐熱性を示した。元々液状であったものを硬化させただけの材料で、空気中でこのような超耐熱性を示す例はほとんど知られておらず、特筆される。

このような超耐熱性を発現する理由は、図7に示したように、一次硬化の段階ではほとんど反応していなかったビニル基とH-Si基が、無触媒下でも約300℃以上でヒドロシリル化反応により架橋し、二次硬化(完全硬化)するためと推定された。その後、さらに加熱されることにより最終的にはSi-O/Si-Cセラミックスのような構造となって1,000℃においても超耐熱性を発揮するのではないかと想像される。

このようにVH-SQは、無触媒系において一次硬化中に若干の重量損失が認められるものの、一旦一次硬化したものは超耐熱性を示す優れた材料である。無触媒系での硬化物は、触媒残さが嫌われるような用途(例えば半導体周辺の絶縁膜や封止材料、光学部材等)での利用が期待できる。

3.2.2 触媒系での硬化メカニズムと硬化物の耐熱性

VH-SQ(MT)のPt触媒系での硬化前後のIRスペクトルを図9および10に、VH-SQ(MT)のPt触媒硬化物を窒素中で、400℃までTGAを行った後の灰分のIRスペクトルを図11に示す。

図9および10を比較すると、1600および1410cm⁻¹に観測さ

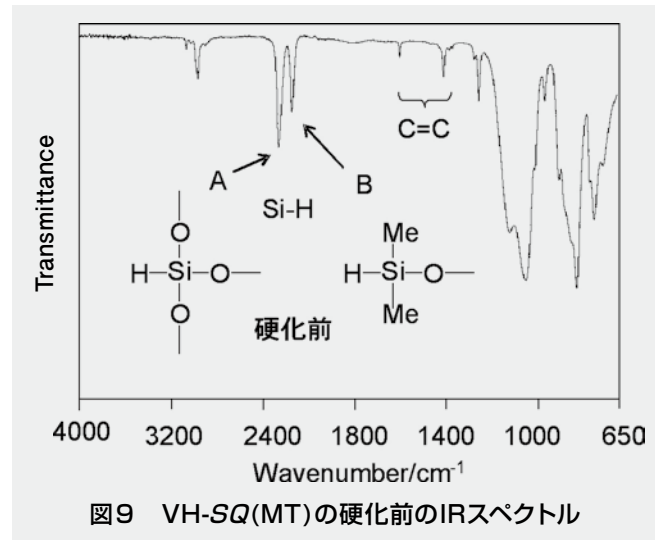


図9 VH-SQ(MT)の硬化前のIRスペクトル

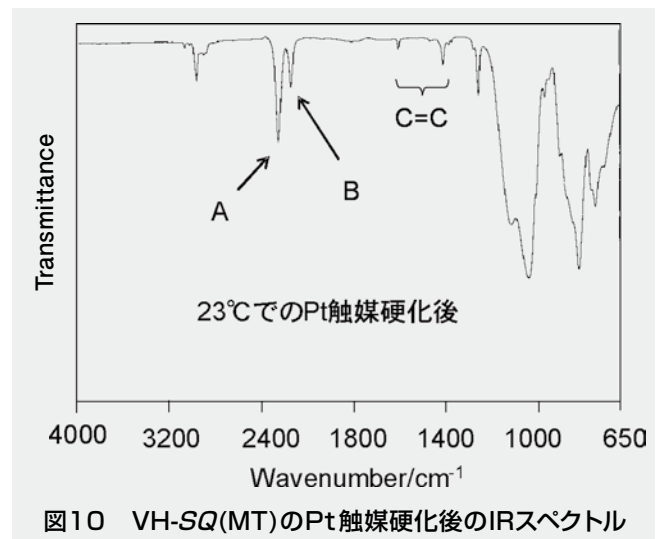


図10 VH-SQ(MT)のPt触媒硬化後のIRスペクトル

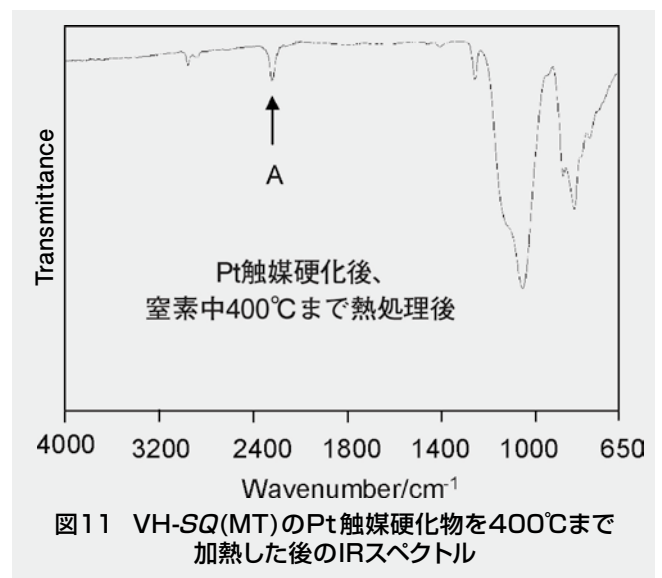


図11 VH-SQ(MT)のPt触媒硬化物を400℃まで加熱した後のIRスペクトル

れるビニル基由来の特性吸収が定性的に減少していることが分かる。一方、M単位およびT単位に由来するH-Si基の特性吸収はそれぞれ2140および2250 cm^{-1} に観測されるが、このうちM単位由来の特性吸収がT単位のそれより減少割合が相対的に大きく、M単位のH-Si基の方が反応性が高いことを示している。これはM単位の方が分子運動の自由度が高く、立体的な混み具合も低いと思われる。このように、触媒硬化系では硬化初期の段階でヒドロシリル化反応による架橋が進行していることが支持された。

次にPt触媒系で得られたVH-SQ(MT)の硬化物のTGA結果を図12および13に示す。図12より窒素中で600℃付近まではほとんど重量損失は観測されず、1,000℃における重量損失率は5.2% ($T_{d5}: 899^\circ\text{C}$)と極めて高い耐熱性を示した。

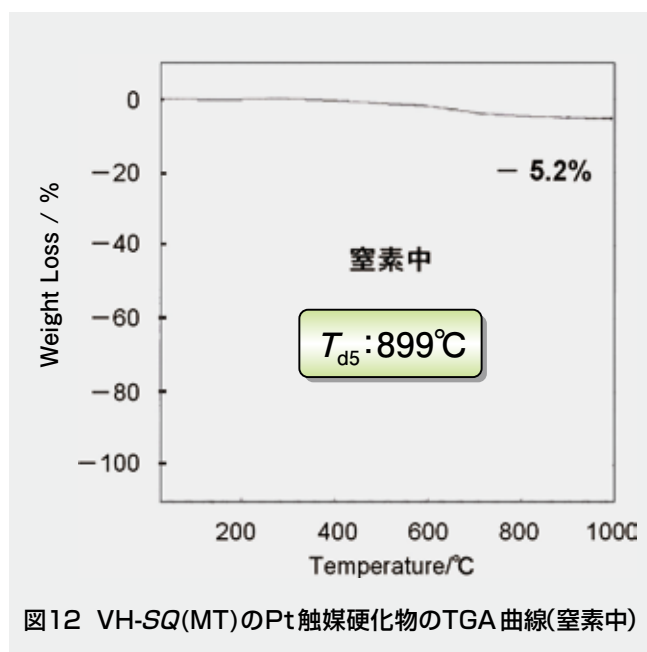


図12 VH-SQ(MT)のPt触媒硬化物のTGA曲線(窒素中)

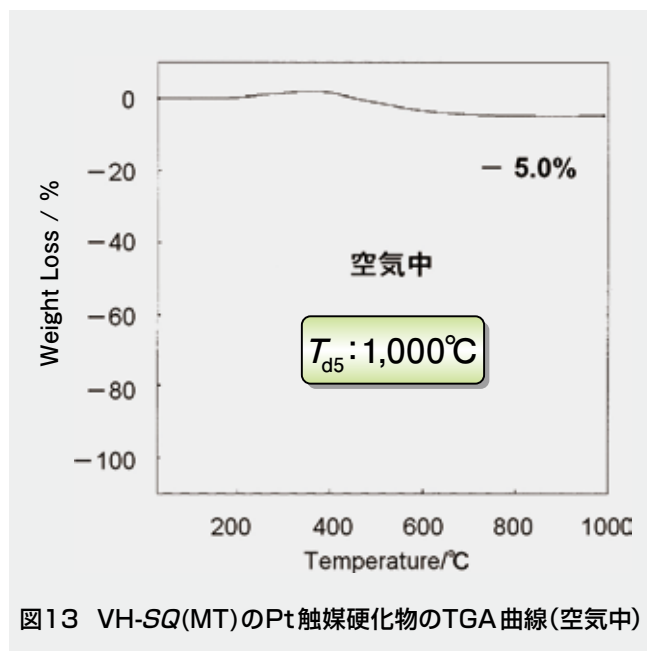


図13 VH-SQ(MT)のPt触媒硬化物のTGA曲線(空気中)

図11に示した、VH-SQ(MT)のPt触媒硬化物を窒素中、400℃までTGAを行った後の灰分のIR分析の結果から、23℃での硬化後には一部未反応のまま存在していたビニル基とM単位のH-Si基は、ほぼすべて反応していることが分かる。このようにPt触媒が存在することにより加熱中に効率よくヒドロシリル化反応による架橋が進行し、その結果優れた耐熱性を示すことが明らかとなった。

^1H NMRスペクトルより算出されたVH-SQ(MT)のアルコキシ基残存量は3.8wt%であり、1,000℃における重量損失率5.2%と比較的良く一致したことから、重量損失の主な要因は残存アルコキシ基の分解や脱アルコールであると推定される。このように、Pt触媒硬化系では、無触媒系よりかなり低い温度でヒドロシリル化反応による架橋が進行して、密なネットワークを形成するため、600℃付近までは残存アルコキシ基の分解、脱アルコールがほとんど進行せず、さらに未反応のビニル基もほとんど存在しなくなるからこれらの有機成分の分解に由来する重量損失も抑制され、600℃付近まではほとんど重量損失を生じないものと推察される(図14)。

驚くべきことにVH-SQ(MT)のPt触媒系での硬化物は、空気中においても1,000℃における重量損失率が5.0%、 $T_{d5}=1,000^\circ\text{C}$ と極めて高い耐熱性を示した(図13)。これは硬化中での重量損失を伴わない正味の耐熱性を示しており、驚異的な値である。なお、図13において350℃付近で若干の重量増加が観測されたが、これはH-Si基の酸化(HO-Si)によるものと思われる。このことはIRスペクトル(未掲)から支持された。

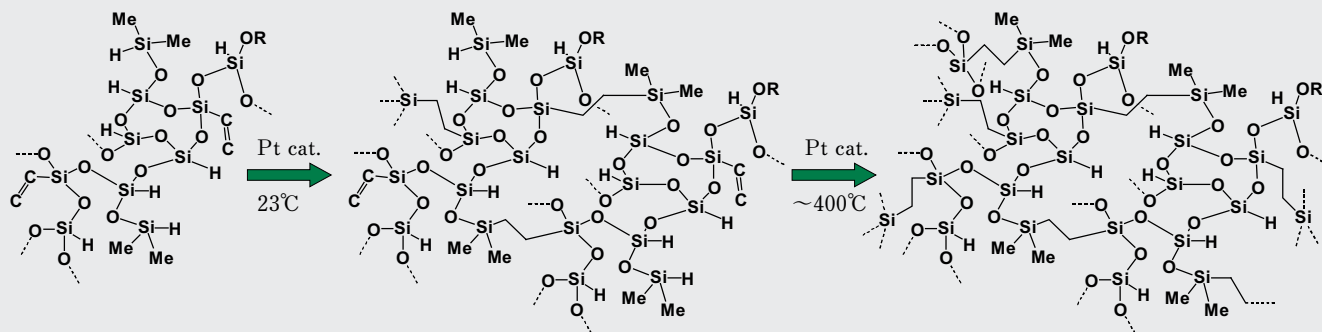
3.3 VH-SQの液および硬化物の物性のまとめ

代表的なVH-SQの液物性およびPt触媒硬化物の耐熱性を表1にまとめた。特にEntry 3に示したように、ビニル基をM単位のみで導入し、かつTRIES由来のH-Si基の組成比が高いVH-SQでは、Pt触媒硬化物の空気中における1,000℃での重量損失率が3.1%と超耐熱性を示した(合成条件等は未掲)。各原料の種類や組成比を任意に調節することにより、数十~100万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の任意の粘度を有するVH-SQを合成することができ、800~1,000℃以上の T_{d5} を有する超耐熱性硬化物を得ることができる。

4 結言

Vinyl-Si結合とH-Si結合を同一分子内に有するVH-SQは、硬化前はほぼ無色透明の液体であるが、ひとたび分子間架橋による硬化が進めばSi-O/Si-Cセラミックスに似た無機化合物様の構造を持つようになると思われる。

触媒残さが混入することなく $T_{d5} \geq 1,000^\circ\text{C}$ を実現することができる無触媒系と、600℃付近まではほとんど重量損失が起これら、この温度付近まではアウトガスの発生の心配がほとんどない触媒系の両方の硬化系を目的に応じて選択することもできる。



硬化前(液状)

硬化物(固体)

加熱硬化物

M 単位の H-Si 基が優先的に反応

ビニル基と M 単位の H-Si 基は
ほぼすべて反応

図 14 VH-SQ(MT)の触媒系での硬化のイメージ図

表 1 代表的な VH-SQ の液物性と Pt 触媒硬化物の耐熱性

Entry	VH-SQ の組成 (モル比)				理論 ^{注1)} 無機分率 /wt%	液物性			硬化物の耐熱性 ^{注2)}			
	Vinyl- SiO _{3/2}	H- SiO _{3/2}	Vinyl(Me ₂)- SiO _{1/2}	H(Me ₂)- SiO _{1/2}		M _w	M _w /M _n	粘度 /mPa·s (25°C)	窒素中		空气中	
									T _{d5} /°C	重量損失率 /wt% (1,000 °C)	T _{d5} /°C	重量損失率 /wt% (1,000 °C)
1	4	5	-	-	80.5	2,400	2.0	280,000	859	5.4	495	10.6
2	3	1	-	1	80.0	3,400	2.1	190	899	5.2	1000	5.0
3	-	5	1	-	82.7	4,400	2.4	10,000	899	5.2	>1000	3.1

注1)アルコキシ基の残存量を無視した値。

注2) Entry 1はPt換算で400 wtppm の触媒を添加した。その他は100 wtppmを添加した。

VH-SQはM単位やT単位のみならず、さらにはD単位やQ単位を任意に組み合わせることにより、用途に応じた分子設計も可能となる。現在、種々のプロトタイプのVH-SQを開発中であり、今後さまざまな分野における超耐熱性材料としての用途開発が大いに期待できる。

引用文献

- 1) a) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem Rev.*, **95**, 1409 (1995); b) D. A. Roy and K. J. Shea, *Chem Rev.*, **95**, 1431 (1995).
- 2) K. J. Shea, D. A. Roy, and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6700 (1992).
- 3) H. W. Obiatt Jr., K. J. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, H. W. Syeier, and L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **7**, 493 (1995).
- 4) S. Rubinstztajn, M. Zeldin, and W. K. Fife, *Macromolecules*, **24**, 2682 (1991).
- 5) L. Lecamp, B. Youssef, P. Lebaudy, and C. Bunel, *Pure Appl. Chem. A*, **34**, 2335 (1997).
- 6) N. Yamazaki, N. Nakahama, J. Goto, T. Nagawa, and A. Hirano, *Comtemp. Top. Polym. Sci.*, **4**, 105 (1984).
- 7) a) 小島邦規, 林 蓮貞, *マテリアルステージ*, **7**, 1 (2007); b) 西田裕文, *マテリアルステージ*, **7**, 7 (2007); c) 中松健一郎, 松井真二, *マテリアルステージ*, **7**, 14 (2007); d) 保田直紀, *マテリアルステージ*, **7**, 23 (2007); e) 篠谷賢一, 高村徳宏, R. M. Laine, *ネットワークポリマー*, **28**, 32 (2007); f) 三宅純平, 中條善樹, *ネットワークポリマー*, **28**, 56 (2007); g) 渡辺 明, 宮下徳治, *未来材料*, **7**, 40 (2007).
- 8) a) 林輝幸, 田中正人, *マテリアルライフ*, **11**, 54 (1999); b) 小島邦規, *ネットワークポリマー*, **25**, 34 (2004).
- 9) P. A. Agaskar and W. G. Klemperer, *Inorg. Chem. Acta*, **229**, 355 (1995).
- 10) 田内久二和, 鈴木 浩, *東亜合成研究年報*, **7**, 22 (2004).