

有機修飾ケイリン酸無機ポリマー

京都大学・化学研究所
サッサリ大学附属材料およびナノテクノロジー研究所

高橋雅英

Organically modified silicophosphate copolymers

Masahide Takahashi

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Laboratorio di Scienza dei Materiali e Nanotecnologie-D. A. P., Università di Sassari

1. 有機修飾無機ポリマー材料

有機官能基により修飾された無機ポリマーとしては、PDMSに代表されるシリコン系材料が広く実用に供されている。これらの材料は、シロキサンを主鎖とするポリマー構造の側鎖として、有機官能基が修飾しているという構造的特徴により、一般的な有機成分からなるポリマー材料と比べて耐熱性や化学的耐久性が優れているという利点がある。有機側鎖を有する事により、他材料との相容性や取り扱いが有機ポリマーと類似しているという実用上の利便性も重要視されている。近年は、より高機能な材料創出を目指して様々な有機-無機ハイブリッドポリマー材料が報告されており、新たな材料系としてホットな研究対象となりつつある。しかしながら、シロキサン以外の無機ポリマーは、一般に熟練した合成スキルが必要とされており、実用材料としての地位を確立するには至

っていない。

本稿では、新規な有機-無機ハイブリッドポリマーの一つであるケイリン酸交互共重合体を紹介したい。リン酸とシロキサンが交互に配列したユニークな基本構造ユニットを持つケイリン酸交互共重合体は無水酸塩基反応により合成される。^{1,2} 反応制御性が高く、様々な分子構造を高収率（場合によっては100%）で合成する事が可能であるだけでなく、イオン性物質の良ホストとなるなど新たな機能性も見いだされており、様々な応用が期待される。図1に有機修飾ケイリン酸コポリマーの構造モデルを示す。リン酸とシロキサンが交互に並んだ特徴的な構

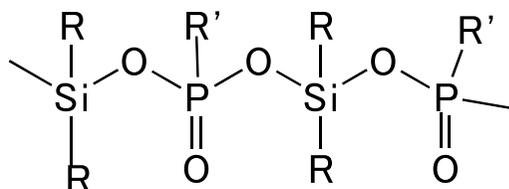


図1 ケイリン酸交互共重合体コポリマーの構造モデル
R：有機官能基あるいは架橋酸素
R'：架橋酸素、水酸基あるいは有機官能基

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL 0774-38-3131

FAX 0774-33-5212

E-mail: masahide@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

造であることが見て取れる。

リン酸系材料は耐候性が低く、薄膜やマイクロ構造を形成する際の障害とされてきた。本材料はリン酸系材料の耐候性向上への新たな指針を与える可能性もあり、基礎科学的にも興味深い。有機修飾ケイ酸リン酸塩無機ポリマーの合成と基礎的な物性、さらには期待される応用などについて紹介する。

2. 有機修飾ケイ酸リン酸塩無機ポリマーの合成

多くの有機-無機ハイブリッド材料はゾル-ゲル法により合成される。ゾル-ゲル法では、金属アルコキシドを加水分解するために、水と混合する必要がある。しかしながら、金属アルコキシドは水に対する溶解性が低く、アルコール等を共溶媒として用いる必要がある。また、複合酸化物主鎖からなるハイブリッドポリマーを合成する際には、出発原料の加水分解、脱水縮合反応速度の差に起因する分相を避けるために、コアルコキシドを用いる等さまざまな工夫が必要とされている。我々は、出発原料同士の直接反応性を利用することによる無溶媒反応を用いた有機-無機ハイブリッド材料合成に関して報告してきた。^{3, 4, 5} 無溶媒反応では、出発原料間で特定の組み合わせのペアのみが反応し、かつ自己縮合を起こさない系を選択する必要がある。うまく出発原料系を選択すると、分相等の問題を誘発することなく、(複合)酸化物ポリマーを高収率で形成できる。無溶媒(場合に

よっては無触媒)条件で酸化物主鎖を形成できることから、溶媒蒸発に伴う大きな体積収縮や、メソポアを形成することなく数センチメートル以上のバルク体の合成が可能である。⁶ また、重合度を制御して液体状生成物を得ることも可能であり¹、コーティングやソフトリソグラフィとの相性も良い等の利点がある。

ケイ酸リン酸塩無機ポリマーの合成には、酸塩基反応を用いることができる。一般的な無水酸塩基反応スキームを図2に示す。二種類の塩を反応させることにより、酸塩基対の入れ替わる複分解反応により酸化物鎖を形成することが本手法の特徴である。反応ペアの一方に液体試薬を用いることにより、無溶媒直接混合で目的とする酸化物ポリマーを得ることができ、高収率が期待できる。また、反応性は酸塩基対の酸性度あるいは塩基性の差で決定するために、架橋度を精密に制御するなどの材料設計も可能である。リン酸系の出発材料はプロトンの解離定数も大きく⁷ 本手法を用いる際には、塩化物と混合することにより様々な酸化物を形成できる。リン酸系試薬は様々な金属・非金属塩化物と複分解反応を進行するが、本稿ではケイ酸とのペアで形成されるケイリン酸系酸化物ポリマーに絞って紹介したい。この酸化物ポリマーの特徴は、ネットワーク形性が上記複分解反応によるため、ケイ酸とリン酸が交互に配列したいわゆる交互共重合体構造を得ることができる事にある。⁸ また、複生成物である塩化水素はガスとして系外に放出されるために、反応は常に

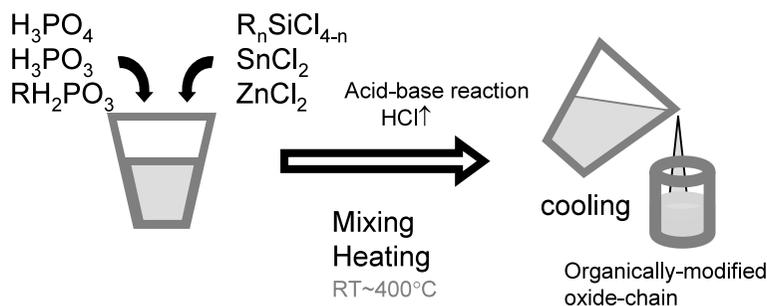


図2 酸塩基反応による有機修飾ケイリン酸コポリマー合成

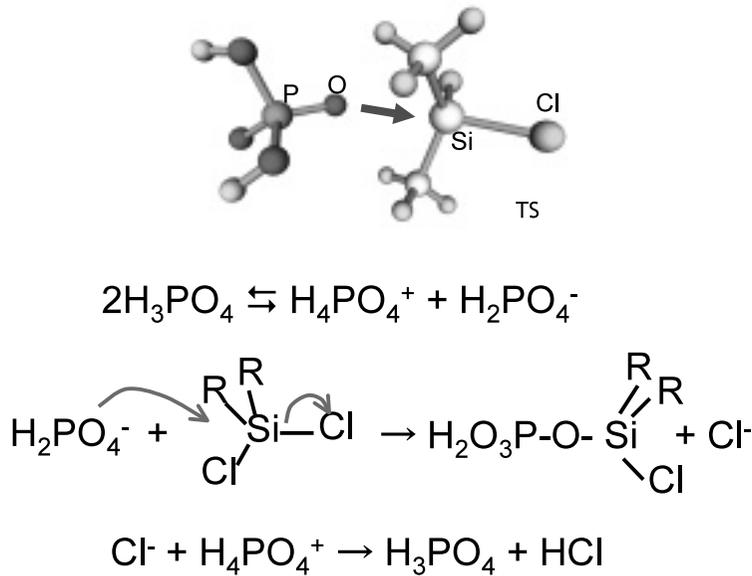


図3 リン酸塩イオンが有機塩化シランの中心金属を求核的に付加する様子と反応式

酸化物形成側に進行し、平衡状態に移行する。系の平衡状態は、出発試薬対の酸性度あるいは塩基性度差で決定されることから、様々な材料設計が可能となるだけでなく、再現性良く材料合成が可能である。

3. リン酸と塩化ケイ素の反応性

酸塩基反応性を制御する事により、生成物の物性制御が可能である。例えば、有機塩化シランを出発試薬に用いると、官能基の電子供与性により塩化シランの反応性制御が可能である。当該酸塩基反応の反応機構は自己プロトン化により生成するリン酸塩イオンの求核的不可反応 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 型反応) で説明できる。(図3) によって、より電子供与性の高い官能基を有する有機塩化シランを用いることにより、より高収率の反応性が期待される。例えば、オルトリン酸との酸塩基反応には、ジメチルクロロシランを用いるとリン酸の架橋度が2である直鎖のケイリン酸鎖を得ることができるが、より電子供与性の高いフェニル基を有するジフェニルジクロロシランを用いると、架橋度3の分岐型ケイリン酸鎖を得ることができる。以上のことから、酸塩基

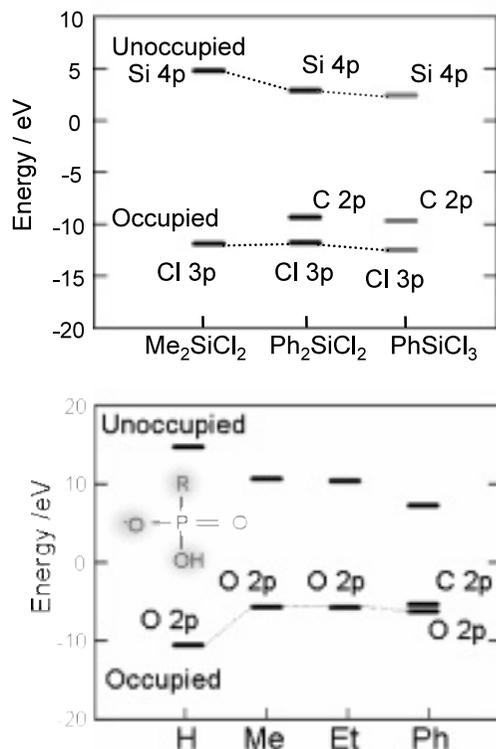


図4 非経験分子起動計算による有機塩化シランと有機亜リン酸のHOMO-LUMOエネルギー準位図

表1 ^{31}P NMR化学シフトとNMRから算出した各有機亜リン酸ユニットの比率
($\text{R}'\text{H}_2\text{PO}_3\text{-Me}_2\text{SiCl}_2$ systems ($\text{R}' = \text{H, Me, Et, Ph}$))

Unit	Chemical shift (ppm) and fraction of T^m units			
	HP(OSi)_{m-} (OH) $_{3-m}$	MeP(OSi)_{m-} (OH) $_{3-m}$	EtP(OSi)_{m-} (OH) $_{3-m}$	PhP(OSi)_{m-} (OH) $_{3-m}$
T^0	—	35 ± 0.1 (17.5 %)	39 ± 0.1 (6.61 %)	20 ± 0.1 (14.8 %)
T^1	3 ± 0.1 (100 %)	25 ± 0.1 (12.2 %)	29 ± 0.1 (17.6 %)	8 ± 0.1 (61.3 %)
T^2	—	18 ± 0.1 (70.3 %)	21 ± 0.1 (75.8 %)	-1 ± 0.1 (23.8 %)

反応性はリン酸塩イオンの HOMO と有機塩化シランの LUMO の相対位置で反応性を予測できることを示している。非経験分子軌道計算による計算結果を図4に示す。実際、官能基の種類だけでなく、官能基数を変化させることにより、HOMO や LUMO を制御することが可能であり、様々な架橋度を持つケイリン酸鎖を合成することが可能である。有機亜リン酸を用いた場合は、リン上の有機置換基で反応性制御も可能である。有機亜リン酸上の官能基を変化させた場合のリンの配位構造を ^{31}P -NMRにより解明した結果を表1に示す。以上の結果は、出発原料対の分子軌道計算により、ある程度の反応性予測が可能であることを示している。実際、有機亜リン酸と亜リン酸の反応性は全く異なる。亜リン酸は有機官能基がプロトンであると考えると、ハメット則(電子供与性： $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{C}_6\text{H}_5$)から予想される反応性ラインナップからは大きく逸脱する。これは分子軌道計算結果により説明される。亜リン酸上のプロトンは負の電荷分布を示し、陰イオ的に作用しているために、ハメット則による反応性予測からは逸脱する。分子軌道計算による反応性予測結果を元に組成を最適化することにより、例えば重合度100%のケイリン酸エンポリマーを形成できる。図5に得られた材料の写真と ^{31}P -および ^{29}Si -NMR測定結果を示す。無溶媒合

成法の利点として、大きなバルク体をクラックフリーで合成できることが期待される。実際、

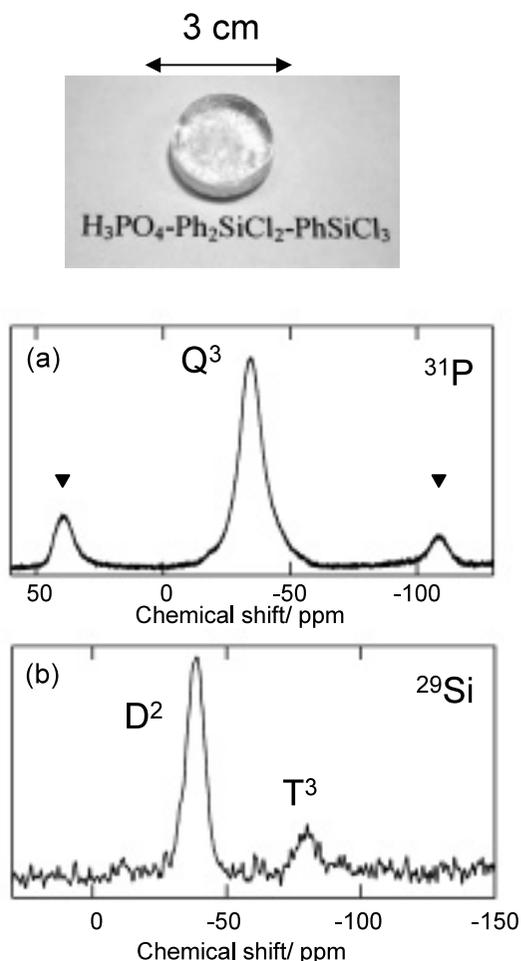


図5 フェニル修飾ケイリン酸コポリマーの ^{29}Si および ^{31}P NMRスペクトル。それぞれ反応活性部位がすべて反応していること、仕込み組成からのずれがないことを示している。(H₃PO₄:Ph₂SiCl₂:PhSiCl₃=1:1:0.33)

数 cm スケールのバルク体をモールド法で簡便に形成できる。また、図5に示されているように、得られた透明ハイブリッドバルクは、リンユニットは Q^3 のみ、シリコンは D^2, T^3 のみから構成されており、反応活性部位はすべて重合していることが見て取れる。すなわち、重合度100%の無機ポリマーを合成できたことを示している。また、得られた無機ポリマー材料は、リン酸系材料としては非常に優れた耐候性を示し、交互共重合体構造に起因する速度論的な安定化効果により耐水性が大きく向上していると考えている。すなわち、リン酸基の隣には必ずかさ高いフェニル基を側鎖に持つケイ酸基が存在しているために、水分子による酸化主鎖の加水分解が抑制されていると考えられる。これらの特性を利用することにより、直鎖の液体状プレポリマーをあらかじめ合成しておき、硬化剤として三官能・高反応活性の塩化シランを硬化剤として用いることなど様々な応用が期待できる。

4. 有機修飾ケイリン酸塩ポリマーの物性と期待される応用

ジメチルジクロロシランを用いた場合、生成物として架橋数2の直鎖ポリマーをほぼ100%の収率で得ることが可能である。すなわちリン酸上に未架橋の水酸基が一つずつ残っていることになる。重合度は反応温度により制御可能であるが、重合度を4程度に維持することにより、液体状のプレポリマーを得ることができる。このプレポリマーをより反応性の高い塩と混合することにより、三次元架橋した固体を得ることができる。例えば塩化スズ(II)をメチル修飾ケイリン酸コポリマーに混合すると、より酸性度の強い $Sn(II)$ イオンの架橋反応により、未反応の水酸基を重合することができる。図6に主なリン酸ユニットの構造とスズ周りの電荷保証モデルを示す。ここで重要なことは $Sn-O$ の単結合強度はそれほど強くないことから、容易に熱解離する点にある。すなわち、

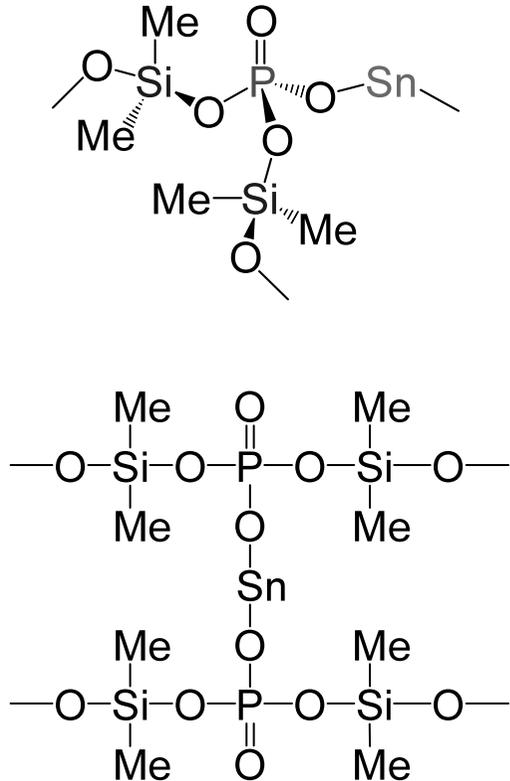


図6 主として観測されるリン酸ユニット (Q^3) の局所構造と電荷保証モデル (材料中でのスズの酸素配位数は3~4であると予想されている)

有機修飾ケイリン酸交互共重合体を主鎖とする、熱軟化性透明材料を合成することができる。例えば $Me_2SiCl_2 : H_3PO_3 : SnCl_2 = 0.75 : 1 : 1$ 組成で得られた熱軟化性材料は、 $10^\circ C$ でガラス転移を $70^\circ C$ で熱軟化(液体化)する。シリコンとは異なり、分極性のリン酸基を有することから、様々な材料での封着や融着用材料としての応用が期待される。この軟化温度は、 $-30 \sim 120^\circ C$ の範囲で制御可能である。

有機修飾ケイリン酸ポリマーは交互共重合体構造に由来するいくつかのユニークな特徴を示す。リン酸ユニットは $P=O$ 二重結合を有することから得られたポリマーはイオン性物質の溶解性が非常に高い。例えば、希土類イオンや遷移金属イオンを錯体化することなく、金属イオンとして溶解することが可能である。さらに、

リン酸塩ガラスで知られているように高い分散性を示す。加えて合成プロセスでは200度程度の加熱で十分重合反応が完結するために、イオン性あるいは分極性の機能性有機分子を添加することができる。例えば、ローダミン6Gを溶解した場合、良溶媒とされるエタノールと同等の分散性を示す。ローダミン添加ケイリン酸コポリマーを用いた、再書き込み可能なフォログラフィックメモリーなどがデモンストレーションされている。⁹ 無機骨格によるネットワーク構造を形成していることから、有機ポリマー材料と比べて高いレーザ耐性を示す。実際、ピコ秒パルス・GWクラスのレーザに対しても数万ショット以上の耐性を示している。これらのことから、光増幅デバイス等への応用が期待される。

酸塩基反応で形成した材料の特徴として、マトリクスの塩基性を広範に制御できることがあげられる。例えば、塩化シランの一部を塩化スズで置き換えた場合、系の塩基性が増大し、添加金属イオンの還元を行うことができる。実際、金微粒子等の析出を報告している。また、亜リン酸を用いた場合、180℃程度で不均化反応により、リン酸を生じる。この様な系に遷移金属イオンを添加すると200℃程度の熱処理により添加イオンの電荷を制御できる。200度程度の熱処理でEu³⁺をEu²⁺に還元できることを報告している。¹⁰

まとめ

無水無溶媒条件の酸塩基反応により合成される、有機修飾ケイリン酸交互共重合体について紹介した。この新しい材料は、既存材料にはな

い様々な物性を示すことが分かってきた。本稿では詳しく述べなかったが、光硬化性有機修飾ケイリン酸交互共重合体や他のシロキサン系材料とのポリマーブレンドの作成も可能であることが分かってきた。合成手法の簡便さと相まって、機能性材料への今後の応用展開が期待できる。

謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学化学研究所材料機能化学系無機フォトンクス材料研究領域において行われました。横尾俊信教授をはじめとする研究領域のメンバーおよび共同研究者の皆様には、この場を借りて感謝いたします。

参考文献

- 1) Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, J.Non-Cryst.Solids, 306, 292-299 (2002).
- 2) Tian, B., Liu, X., Tu B., Yu C., Fan, J., Wang L., Xiw S., Stucky G.D., Zhao D, Nature Materials, 2, 159 (2003).
- 3) Kang E.S., Takahashi M., Tokuda Y., Yoko T., J.Mater.Res., 21(5) (2006) 1286.
- 4) Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, J.Mater.Res., 1081 (2003)
- 5) Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, Phys. Chem.Glasses, 43 C, 416 (2001).
- 6) Mizuno M., Takahashi M., Tokuda Y., Yoko T., Chem.Mat. 18(8), 2075 (2006).
- 7) Wazer, J.R.V. ; Holst, K.A. ; J.Am.Chem. Soc. 1950, 72, 639-644.
- 8) Niida, H, Tokuda, Y., Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, J.Non-Cryst.Solids, 311, 145 (2002).
- 9) Kakiuchida, H., Takahashi, M., Tokuda, Y., Yoko, T., unpublished data.
- 10) Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, J.Mater.Res. (Communications), 18, 1 (2002).