

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24102008

研究課題名（和文）無機化学的手法に基づく元素ブロック高分子の構築法の開拓

研究課題名（英文）Development of Element-block Polymers Based on the Inorganic Chemistry Technique

研究代表者

郡司 天博（GUNJI, Takahiro）

東京理科大学・理工学部先端化学科・教授

研究者番号：20256663

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,500,000円

研究成果の概要（和文）： 無機化学的手法に基づいて元素ブロック高分子を合成し、その階層制御による高次化を検討した。元素ブロック高分子材料は、さまざまな元素群で構成される構造単位である元素ブロックを組み合わせるにより創出される。

ケイ素、酸素、炭素を主な構成元素とするシロキサン系元素ブロックとチタン、リン、酸素からなるチタンクラスタ系元素ブロックの合成に成功した。特に、メチルポリシルセスキオキサンとフラーレン誘導体からなる有機-無機ハイブリッドはそれぞれの単独成分からなる材料よりも高い力学特性を示し、組成による物性のトレードオフを凌駕する材料の創出に成功した。

研究成果の概要（英文）： The synthesis of element-block polymers by an inorganic technique and the fabrication of the element-blocks by a control in layer-by-layer were studied. Such element-block polymeric materials are prepared by the combination of element-block as a structural unit that is composed of various types of elements.

Element-blocks of siloxanes that are mainly composed of silicon, oxygen, and carbon and element-blocks of titanium cluster that are composed of titanium, phosphorus, and oxygen were successfully synthesized. Especially, the organic-inorganic hybrid materials that are composed of methylpolysilsesquioxane and fullerene derivative showed higher mechanical strength compared with the methylpolysilsesquioxane only to show the fabrication of novel materials by overcoming the trade-off of the properties in the composition.

研究分野：高分子化学

キーワード：元素ブロック高分子 シルセスキオキサン フラーレン 有機-無機ハイブリッド メタロキサン

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子類の混合による複合化は有機高分子について精力的に研究開発が行われているが、無機高分子化合物はその種類も少なく、合成法に限られる。一方、耐熱性や対候性に優れた無機高分子の特徴を生かした複合体には大きな需要が見込まれる。

元素ブロック高分子材料は、さまざまな元素群で構成される構造単位である元素ブロックを組み合わせることにより創出される。その例として、ケイ素と酸素、炭素を主な構成元素とするシロキサン系元素ブロックの合成とその元素ブロック材料への応用が挙げられる。

(2) 有機成分と無機成分から成る有機 - 無機ハイブリッドには、ハイブリッド化により物理的性質や化学的性質が低下することが多い。そこで、可撓性と剛直性のようにトレードオフの関係にある性質を合わせ持ち、かつ両成分が持つ潜在的な性能を凌駕するような材料系の開発が望まれる。

2. 研究の目的

本研究は、「無機化学的手法に基づく元素ブロック高分子の構築法の開拓」を目的としており、元素ハイブリッド高分子の構造制御を検討する。

また、本研究は、元素ブロック高分子の原料化合物を始めとして、有機 - 無機ナノハイブリッドに関連した化学の広範囲な分野に関わる。本研究の成果は、無機高分子を用いた元素ブロック高分子の原料である金属有機化学および有機金属化学に新しい反応や性質に関わる情報を提供し、高分子化学のみならず無機材料化学へも基礎的な知見を提供できる意義を有する。

特に、本研究の特色・独創的な点をまとめると、下記のようになる。

シロキサン系元素ブロック高分子としてポリシロキサンを原料とする。

ポリシロキサンの原料となるオリゴシロキサンを高選択的に合成する。

シロキサン系元素ブロック高分子と異種元素ブロックの複合化により高次化する。

元素ブロックとしてフラーレンやカルボランを利用し、導電性や光学特性が期待できる。

目的とする元素ブロック高分子の特性に応じて、側鎖が異なるポリシロキサンを合成する。

元素ブロックが側鎖または主鎖に含まれるポリシロキサンを合成し、特性を評価する。

本研究で目的とするシロキサン系元素ブロック高分子は従来から囑望されていたものの、合成・単離が困難であり、基礎物性も明らかになっていないので、新規な化合物を提供することができる。さらに、フラーレンやカルボランなどの元素ブロックの特性を

保持したまま、あるいはそれらの特性を増強した元素ブロック高分子材料化が達成できる。

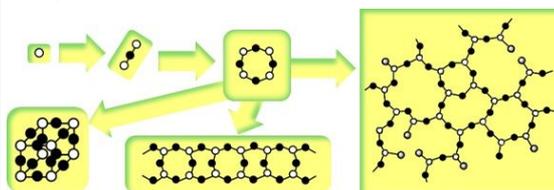
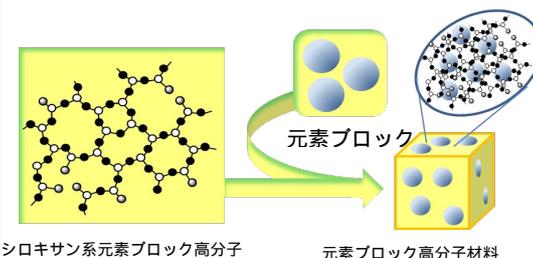


図1 シロキサン系元素ブロック高分子を合成するための概念図 (はケイ素、 は酸素原子を表す)



シロキサン系元素ブロック高分子 元素ブロック高分子材料

図2 元素ブロック高分子材料の構築法の概念図

3. 研究の方法

(1) トリメトキシ(メチル)シラン(MTMS)やテトラメトキシシラン(TMOS)の加水分解重縮合により、その重合体であるポリメチルシルセスキオキサン(PMS)やポリメトキシシルセスキオキサン(PMOS)を合成した。これらのPMSやPMOSはMTMSやTMOSのホモポリマーであり、それ自身でもシロキサン系元素ブロックになる。次に、それらを組み合わせることにより新規なシロキサン系元素ブロックを得た。即ち、MTMSまたはTMOSを、窒素を流通しながらメタノール中で塩酸により加水分解重縮合してPMSまたはPMOSを合成した。そのPMS ($M_w=2000$)とPMOS ($M_w=400$)をそれぞれのケイ素のモル比が1:1になるように混合し、窒素を流通しながらメタノール中で塩酸により加水分解重縮合してPMSとPMOSのブロック共重合体であるPMS-*block*-PMOSを得た。一方、MTMSとTMOSを1:1のモル比で混合し、同様の方法で加水分解重縮合してMTMSとTMOSのランダム共重合体 (poly(MTMS-*ran*-TMOS))を得た。

(2) フラーレンを *o*-ジロロベンゼン中で4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(ACVA)と反応させ、カラムクロマトグラフィーにより精製して、 C_{60} のラジカル反応生成物(ACVA- C_{60})を得た。PMOSとACVA- C_{60} を混合して加熱することによりPMOSとACVA- C_{60} が均一に混合したハイブリッドを得た。また、 C_{60} とPMOSを混合して加熱することによりPMOSと C_{60} が分離した硬化体を得た。

(3) 側鎖にフェニレン基を導入したベンゼン

スルホン酸エステルを有する 3-(4-エトキシスルホニルフェノキシ)-2-メチルプロピルトリエトキシシランとポリビニルアルコール (PVA) を用いて自己支持膜を調製し、プロトン伝導膜として評価した。

(4) トリメトキシ (メチル) シランをメタノールと混合して氷冷し、ここにギ酸を水で希釈して添加した。その後 100 °C で加熱して蒸留してポリシロキサンを得た。

(5) 水ガラスを塩酸で中和してからテトラヒドロフランで抽出し、ここに水酸化テトラメチルアンモニウムを加えて攪拌して得られる固体とクロロジメチルシランとの反応により Q_8^{DMS} を得た。次に、 Q_8^{DMS} のテトラヒドロフラン溶液に水もしくはジフェニルシランジオールとジエチルヒドロキシルアミンを加えて攪拌した。適当な時間を攪拌したらクロロ (トリメチル) シランを加えてシリル化し、濃縮後メタノールから再沈殿することでおご型オクタシリケート重合体を得た。

(6) $PhPO_3H_2$ (9.56 g, 60.5 mmol) と H_2O (0.36 mL, 20 mmol), 48 mL THF の混合溶液に室温で $Ti(O^iPr)_4$ (36 mL, 0.12 mol) を加えて攪拌し、その後溶液を静置して得られる結晶をろ過したあと真空中で乾燥して 8.25 g (34%) の白色結晶を得た。

PMMA のトルエン溶液に $TiOPPh$ のトルエン溶液 (2.5, 10, 20 wt%) を混合し、ガラス製シャーレに移したのち、空気雰囲気下 120 °C で 2 日間加熱することにより PMMA のハイブリッド膜を調製した。また、PVA の DMSO 溶液に $TiOPPh$ の THF 溶液 (2.5, 10, 20, 40 wt%) を混合し、テフロンシャーレに移したのち、空気雰囲気下 120 °C で 2 日間加熱することにより PVA とのハイブリッド膜を調製した。

4. 研究成果

(1) PMS-*block*-PMOS の 1H および ^{29}Si NMR スペクトルは poly(MTMS-*ran*-TMOS) と異なり、PMS と PMOS のユニットに特徴的なシグナルを示し、PMS と PMOS が共重合したことが示された。

また、PMS-*block*-PMOS ($M_w=15000$) を室温で静置して作製した自己支持膜の表面には微細な白色粒状物質が多数析出しており、PMS-*block*-PMOS を合成する PMS と PMOS の分子量や組成により形状が変化することから、PMS の成分が結晶化したことがわかる。

(2) ACVA- C_{60} と C_{60} を混合すると PMOS のみの場合に比べて短時間で固化することから、PMOS の硬化が ACVA- C_{60} により促進されることがわかる。また、PMOS の硬化体は表面から亀裂を生じて破碎したが、ACVA- C_{60} を共存すると亀裂が生じにくくなり、ACVA- C_{60} がシロキサンの縮合を促進したことがわかる。このことは、硬化体の三点曲げ試験の結

果からも明らかになり、ACVA- C_{60} を共存した PMOS の硬化体は PMOS のみから調製した硬化体よりも弾性係数および破断点応力が大きくなっており、シロキサンの縮合がより進んだことを支持する。

(3) プロトン伝導膜はおよびハイブリッド膜のプロトン伝導度をデシケーター中 (湿度 25~30 %) 室温 (25 °C) で測定したところ、単独重合体の自己支持膜は、 2.7×10^{-3} S/cm、PVA と混合して調製した自己支持膜は、 2.7×10^{-3} S/cm の伝導度を示した。

また、単独重合体の自己支持膜で、30 °C から 110 °C まで温度を変えたときの伝導度を測定したところ、70 °C 以上では温度上昇に伴う伝導度の向上が見られ、110 °C では 1.0×10^{-2} S/cm の伝導度を示し、30 °C から 90 °C まで湿度を変えたときの伝導度を測定したところ湿度上昇に伴う伝導度の向上が見られ、湿度 60 % で 2.0×10^{-2} S/cm の伝導度を示した。さらに、作製した燃料電池の開回路測定により 0.92 V の起電力がみられた。

(4) トリメトキシ (メチル) シランに対する水のモル比を変えて加水分解重縮合したところ、0 °C の氷浴中で 10 分間加水分解してから 100 °C で加熱して蒸留すると、ギ酸メチルやメタノール、ギ酸が留出し、pH が 6 のポリシロキサンが生成した。水のモル比が 1.0 のときに透明な粘性液体が得られた。この分子量は数平均分子量が 1800、重量平均分子量が 3100 であり、水のモル比を 1.1 とするとそれぞれ 2000、5100 と増加した。また、水のモル比を 1.2 とすると加熱中にゲルが生成した。一方、窒素気流下でトリメトキシ (メチル) シランを加水分解重縮合すると水のモル比が 1.33 のときにゲルが生成していることから、本方法では加水分解のために添加した水が効率的に利用されていることがわかる。

(5) 水と Q_8^{DMS} のモル比を 10 とし、70 °C 24 時間攪拌したところ、重量平均分子量が 12000 の白色固体を得た。このモル比を 20 としたところ、重量平均分子量は 8600 となった。一方、 Q_8^{DMS} とジフェニルシランジオールのモル比を 10 または 20 とし、70 °C で 24 時間攪拌したところ、重量平均分子量がそれぞれ 4000 または 2000 である生成物を得た。さらに、 Q_8^{DMS} を逐次的に二回に分けて反応させることにより生成物の重量平均分子量は 18000 まで増加した。

(6) $PhPO_3H_2$ と水を THF 中で混合し、ここに $Ti(O^iPr)_4$ を加えるとすぐに白色沈殿が生成した。さらに攪拌を数時間続けると沈殿が消失して無色の溶液になり、この溶液を静置すると数日後に無色の結晶が生成した。この反応では $PhPO_3H_2$ 存在下で $Ti(O^iPr)_4$ を加水分解しており、 $Ti(O^iPr)_4$ が迅速に加水分解してから縮合して固化するので白色沈殿が生成する

ので、この過程は $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ のゾル・ゲル反応の初期過程に相当する。即ち、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ の加水分解重縮合によりチタノキサンが生成する過程でこのようなかご型構造の化合物が中間体として生成していると考えられる。次に、このチタノキサンと PhPO_3H_2 が反応してホスファチタノキサンとなり、再び THF に溶解し、さらに縮合が進んでリン酸チタンクラスタを生成する。

PMMA と TiOPPh を 10 wt% 添加したハイブリッド膜をトルエンに浸漬したところ、ハイブリッド膜の大部分が不溶化しており、 TiOPPh が架橋点として作用していることがわかる。また、添加量を 20 wt% とすると黄色に着色する。一方、PVA は TiOPPh を多く含有することができ、40 wt% までは均一に混合する。このハイブリッド膜を DMSO に浸漬すると TiOPPh の添加量が 2.5 wt% でも不溶であり、ハイブリッド膜が生成していることがわかる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

Hayami, R.; Wada, K.; Sagawa, T.; Tsukada, S.; Watase, S.; Gunji, T.; Preparation and properties of organic-inorganic hybrid polymer films using $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_5(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_3(\text{PhPO}_3)_3]\cdot\text{thf}$, *Polymer J.*, **2017**, *49*, 223-228. 査読有。

Yamamoto, K.; Koge, S.; Gunji, T.; Kanezashi, M.; Tsuru, T.; Ohshita, J.; Preparation of POSS-derived robust RO membranes for water desalination, *Desalination*, **2017**, *404*, 322-327. 査読有。

Gunji, T.; Igarashi, T.; Tsukada, S.; Abe, Y.; Syntheses of cage octasilicate polymers, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **2017**, *81*, 21-26. 査読有。

Tsukada, S.; Kondo, M.; Sato, H.; Gunji, T.; Fine Electronic State Tuning of Cobaltadithiolene Complexes by Substituent Groups on the Benzene Ring, *Polyhedron*, **2016**, *117*, 265-272. 査読有。

Tsukada, S.; Abe, N.; Gunji, T.; Highly distorted octahedral molybdenum(II) complexes: synthesis, crystal structures, and properties of $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})_2]$ ($n = 0-3$), *Polyhedron*, **2016**, *117*, 73-79. 査読有。

Hayami, R.; Tsukada, S.; Abe, Y.; Gunji, T.; Synthesis and properties of β -diketonato metal complexes as catalysts for the synthesis of polyurethane, *Mat.Tech.*, **2016**, *34*, 11-17. 査読有。

Tsukada, S.; Sekiguchi, Y.; Takai, S.; Abe, Y.; Gunji, T.; Preparation of POSS derivatives by the dehydrogenative condensation of T_8^{H}

with alcohols, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2015**, *123*, 739-743. 査読有。

Tsukada, S.; Sagawa, T.; Gunji, T.; Carbon monoxide addition to ruthenium-dithiolene complex and polysiloxane hybrid film formation, *Chemistry-An Asian Journal*, **2015**, *10*, 1881-1883. 査読有。

Gunji, T.; Kaburaki, H.; Tsukada, S.; Abe, Y.; Preparation, properties, and structure of polysiloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic co-polycondensation of polymethyl(methoxy)siloxane and polymethoxysiloxane, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **2015**, *75*, 564-573. 査読有。

Tsukada, S.; Tomobe, A.; Abe, Y.; Gunji, T.; Synthesis of poly(3-(4-ethoxysulfonylphenoxy) 2-methylpropyl)silsesquioxane and its application as a proton-conducting membrane, **2014**, *Polym. J.* **2015**, *47*, 287-293. 査読有。

Nakagawa, H.; Tsukada, S.; Abe, N.; Gunji, T.; Unexpected formation of 2-amino(1-(2-nitrophenylsulfonyl)azulene by the reaction of 2-aminoazulene with 2-nitrobenzenesulfonyl chloride, *Heteroatom Chem.*, **2014**, *25*, 389-395. 査読有。

Gunji, T.; Hirama, K.; Tsukada, S.; Abe, Y.; Preparation and properties of a fullerene/polysilsesquioxane hybrid from chemically modified fullerene and polymethoxysilsesquioxane, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **2014**, *72*, 80-84. 査読有。

Imai, T.; Abe, Y.; Nishio, K.; Tamura, R.; Shibata, H.; Kineri, T.; Tsukada, S.; Gunji, T.; Preparation of polymer protected NiMoPt alloy nanoparticles dispersible in water over a wide pH range by a hot-soap method and ligand-exchange reaction, *Polym. J.*, **2013**, *45*, 993-996. 査読有。

Imai, T.; Abe, Y.; Nishio, K.; Tamura, R.; Shibata, H.; Kineri, T.; Gunji, T.; Preparation of platinum nanoparticles that are dispersible in water over a wide pH range, *Polym. J.*, **2013**, *45*, 540-544. 査読有。

Gunji, T.; Tozune, T.; Kaburaki, H.; Arimitsu, K.; Abe, Y.; Preparation of co-poly-methyl(alkoxy)siloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic copolycondensation of methyl(trialkoxysilane and tetraalkoxysilane, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 4732-4741. 査読有。

Gunji, T.; Yamamoto, K.; Tomobe, A.; Abe, N.; Abe, Y.; Synthesis and properties of polysilsesquioxanes having ethoxysulfonyl group as a side chain, *Inter. J. Polym. Sci.*, 2012, Article ID 568301, 5 pages. DOI: 10.1155/2012/568301. 査読有。

Gunji, T.; Hayashi, Y.; Komatsubara, A.; Arimitsu, K.; Abe, Y.; Preparation and properties of flexible free-standing films via

polyalkoxysiloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane and tetramethoxysilane, *Appl. Organometal. Chem.*, 2012, 26, 32-36. 査読有。

Kanezashi, M.; Shioda, T.; Gunji, T.; Tsuru, T.; Gas permeation properties of silica membranes with uniform pore sizes derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane, *AIChE Journal*, 2012, 58, 1733-1743. 査読有。

〔学会発表〕(計 172 件)

Takahiro Gunji, Satoru Tsukada, Development of Titanium Phosphonate Clusters as Element Blocks, The 2nd International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks, 京都工芸繊維大(京都府・京都市), 2017 年 1 月 19 日.

郡司天博, 塚田学, かが型構造を有する元素ブロック高分子材料の合成, 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学(神奈川県・横浜市), 2016 年 9 月 15 日.

郡司天博, 塚田学, 側鎖官能性ポリシロキサンの合成, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市), 2016 年 9 月 9 日.

郡司天博, ポリシロキサン系有機 - 無機ハイブリッド - 最近の展開から, 平成 28 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京都・江戸川区), 2016 年 6 月 9 日.

郡司天博, かが型構造を有する元素ブロックの合成, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会, 京都工芸繊維大学(京都府・京都市), 2016 年 5 月 24 日.

郡司天博, ポリシルセスキオキサンの合成と応用, 高分子学会東北支部宮城地区講演会, 東北大学多元物質科学研究所(宮城県・仙台市), 2016 年 3 月 11 日.

Takahiro Gunji, Synthesis and application of polysilsesquioxanes as element-blocks, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii (USA), 2015 年 12 月 15 日.

郡司天博, カゴ型シルセスキオキサンを基盤とする元素ブロック高分子の合成, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学文教キャンパス(長崎県・長崎市), 2014 年 9 月 24 日.

郡司天博, 塚田学, 阿部芳首, 側鎖官能性ポリシルセスキオキサンの合成とその応用, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス(宮城県・仙台市), 2015 年 9 月 15 日.

郡司天博, ポリシルセスキオキサン系ハイブリッド材料の創製, 中国地区化学工学懇話会第 182 回講演会, 広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市), 2013 年 5 月 16 日.

郡司天博, シロキサン系元素ブロックの

合成と高次化, 日本化学会第 93 春季年会(滋賀県・草津市), 2013 年 3 月 25 日.

郡司天博, カゴ型ポリシルセスキオキサンを用いる高分子合成, 第 61 回高分子討論会(愛知県・名古屋市), 2012 年 9 月 20 日.

郡司天博, 構造が明確なオリゴおよびポリシロキサンの選択的な合成, 中国地区化学工学懇話会第 108 回講演会, 広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市), 2012 年 6 月 15 日.

〔図書〕(計 3 件)

郡司天博, 塚田学, 五十嵐隆浩, 有機 - 無機ハイブリッドを用いるポリシルセスキオキサンの機能化とその特性評価, 「元素ブロック材料の創出と応用展開」中條善樹編, シーエムシー出版, 116-124, 2016.

郡司天博, アルコキシシランの合成, 「ゾル - ゲル法の最新応用と展望」野上正行監修, シーエムシー出版, 1-6, 2014.

郡司天博, 塚田学, エトキシシリル基を側鎖とするポリシルセスキオキサンの合成と性質, 「シルセスキオキサン材料の最新技術と応用」伊藤真樹監修, シーエムシー出版, 60-67, 2013.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

名称: ポリウレタン化触媒の製造方法

発明者: 橋本隆治, 大豆生田勉, 郡司天博

権利者: マツモトファインケミカル

種類: 特許

番号: 特開 2014-185216

出願年月日: 2013 年 3 月 22 日

国内外の別: 国内

名称: ゾル状有機酸化ケイ素縮合物の製造方法および有機酸化ケイ素縮合物硬化体の製造方法

発明者: 郡司天博, 塚田学

権利者: 東京理科大学

種類: 特許

番号: 特開 2016-169372

出願年月日: 2015 年 3 月 9 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

郡司 天博 (GUNJI, Takahiro)

東京理科大学・理工学部・工業化学科・教授

研究者番号: 20256663

(2)研究分担者

塚田 学 (TSUKADA, Satoru)

東京理科大学・理工学部・工業化学科・助教

研究者番号: 60632578