

テトラエトキシシラン加水分解縮合物の ^{29}Si -NMR による構造研究

井 上 春 美
岡 田 忠 司

Structural Study of Polymers Derived from Hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ by ^{29}Si -NMR

Harumi INOUE
Tadashi OKADA

Structural analysis of polysiloxanes produced during hydrolysis of tetraethoxysilane was carried out using ^{29}Si -NMR, GC-MS, and GPC. Four peak clusters observed in ^{29}Si -NMR spectra of the polymers are assigned to primary (Q_1), secondary (Q_2), tertiary (Q_3), and quaternary (Q_4) silicon atoms respectively, and the intensity ratio R of peaks (Q_3+2Q_4) to Q_1 was used for the evaluation of structural features; a) linear polymer ($R=0$), b) branched polymer ($1/3 \leq R < 1$), c) polymer possessing cyclic structures ($R \geq 1$), and d) crosslinked polymer ($R \geq 0.5$). Our polyethoxysiloxanes showed a value $R > 1$, revealing that the polymers obtained possess the cyclic and/or crosslinked structures.

1. はじめに

金属アルコキシド ($\text{M}(\text{OR})_n$ (M : 金属, R : アルキル基)) の加水分解によるゲル化反応により, これまで多くのガラスが作られている¹⁾²⁾. 又, テトラエトキシシランに添加する水の量を調整することにより, 繊維, フィルム及び塊状のガラスを作るのに適したゾルを作ることができることも確認されている³⁾. 一方, 上記アルコキシドの加水分解, 重合過程には, 2通りの考え方がある⁴⁾. 即ち, (1) 1~3 nm の球が生成し, これが合体して鎖状重合する。(2) 3量体がリボン状に重合後, 橋かけ重合する。しかし, 上記加水分解したゾルの構造解析は十分行われていない。

我々は, PES の構造解析手法として, GC-MS, GPC 以外に, SiO_4 ユニットまわりの構造環境に敏感である ^{29}Si -NMR を用いて, そのスペクトルから, シロキサノポリマーの構造解析について検討したので報告する。

2. 実 験

(1) ポリエトキシシラン (PES) の合成

テトラエトキシシラン (TES, 試薬特級) を用いて, TES に水とエチルアルコールを加えて反応液とし, 塩酸を触媒として加水分解縮合を行った。水/TES (モル比) は 1, 1.2, 1.5モルの3種とした。エチルアルコールは TES と水の相互溶媒として使用した。塩酸の量は TES に対して, 0.01モルとした。各溶液は攪拌しながら室温で24時間, 加水分解縮合させたのち, 80°C で減圧蒸留して, Table 1 に示す粘度の異なる PES を合成した。

Table 1 PES samples

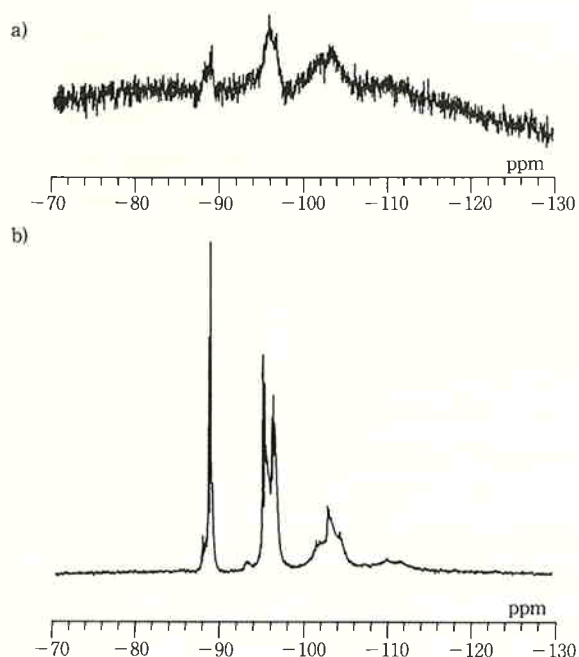
PES No.	$\text{H}_2\text{O}/\text{TES}$	Viscosity (cps)
1	1.0	14
2	1.2	160
3	1.5	4500

〔2〕 装置および測定法

(1) ^{29}Si -NMR 測定

^{29}Si -NMR スペクトルの測定には日本電子製 JNM-GX-270 (^{29}Si の共鳴周波数 53.67 MHz) を使用した。

Si には ^{29}Si の天然同位体が4.7%あり、 ^{13}C に比べて、

Fig. 1 ^{29}Si -NMR spectra of PESa) without the addition of $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ b) with the addition of $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ Table 2 Peak intensities as a function of $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ amounts

$\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ mg*	%Intensities			
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
20	16.0	41.4	30.4	12.1
40	15.9	42.4	30.3	11.3
60	15.7	42.6	30.6	11.1
80	15.8	41.8	31.3	11.1
100	16.3	42.2	30.4	11.0

* Weight on PES (600 mg)

Table 3 Peak intensities as a function of repetition time

Repetition time	%Intensities			
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
5 sec	15.7	42.6	30.6	11.1
10	15.6	42.2	31.1	11.1
60	15.6	42.5	30.9	11.0

実効感度は2倍良いがスピン-格子緩和時間 (T_1) が普通20秒前後もあり、Fig. 1 に示すように測定には緩和試薬としてクロムアセチルアセトネート ($(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3\text{Cr}$, $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) を添加して測定した。 ^{29}Si -NMR スペクトルの定量について、緩和試薬量およびパルス間隔の検討を PES-No. 2 で行った。Fig. 1 における4本のピーク強度を低磁場より A₁, A₂, A₃, A₄ とすると PES 600 mg に対する緩和試薬量と実測値 A₁, A₂, A₃, A₄ 量との関係は Table 2 に示される結果となった。一方、パルス間隔を5, 10, 60秒と変えたときの A₁, A₂, A₃, A₄ 量は Table 3 の結果となった。

Table 2 の結果、 $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ の添加量 (20 mg~100 mg) 内で A₁~A₄ 強度比に変化が見られず、この範囲の添加量で問題がないものと考えられる。従って、今回、PES 600 mg に対して 60 mg 添加した。

Table 3 の結果、60°パルスの繰り返し時間 (5~60 sec) においても、A₁~A₄ 強度比に変化がみられなかったため、今回、60°パルス繰り返し時間を5秒にして測定した。

従って、 ^{29}Si -NMR は下記の条件で測定した。

共鳴周波数 ; 53.67 MHz

パルス ; 60°パルス (14 μsec)

パルス間隔 ; 5 sec

積算回数 ; 5000~10000回

試料濃度 ; 600 mg/2.5 ml CDCl_3 緩和試薬 ; $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$

(PES 600 mg に対して 60 mg)

試料管 ; テフロン管 (10 mm ϕ)

(2) GC-MS 測定

GC-MS 測定には M-80B 形日立二重収束 GC 質量分析計を用いた。測定は下記の条件で行った。

カラム ; Crosslinked methyl silicon

0.2 mm ϕ ×25 m

カラム温度 ; 50°C~300°C 昇温速度 10°C/min

スプリット比 ; 約1/50

イオン化法 ; EI, CI

(3) GPC 測定

GPC 測定には HLC-802R (TOSOH 製) を用いた。測定は下記の条件で行った。

カラム ; G2000H8 (20 mmID, 600 mm×2)

(分取用)

試料量 ; 3 ml (試料濃度 30 mg/ml)

溶出液 ; CHCl_3

流速 ; 5 ml/min

検出器 ; RI
 温度 ; 40°C

3. 結果及び考察

(1) PES の ²⁹Si-NMR スペクトルの帰属

(1) Q₁, Q₂ の帰属

Fig. 1 に示されるように PES の ²⁹Si-NMR スペクトルはおおまかに4本に分かれている。PES の構造として、下記に示した1級 (Q₁), 2級 (Q₂), 3級 (Q₃), 4級 Si(Q₄) という構成単位が考えられる。

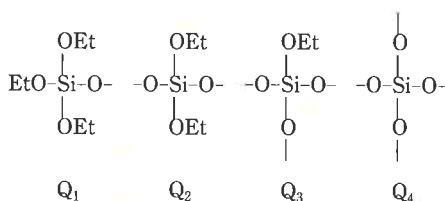


Fig. 2 に No. 1-PES の GPC クロマトグラムを示す。GPC の分離の良い Fr. 1~Fr. 6 について、それぞれ GC-MS と ²⁹Si-NMR 測定を行った。これらの結果の

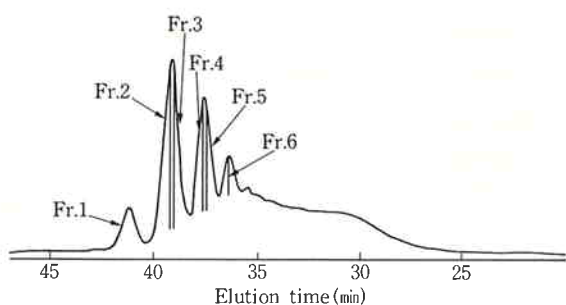


Fig. 2 Chromatogram of PES by GPC

Table 4 Results of MS and NMR measurements

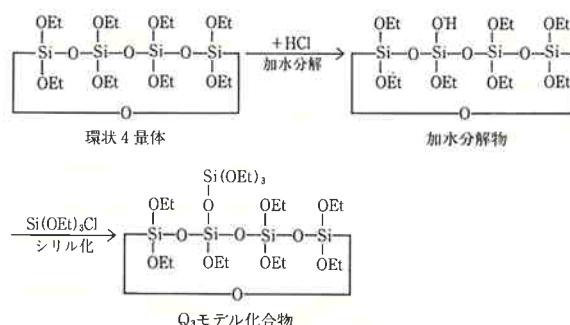
Fr. No.	MS (Mw)	NMR (Chemical shift (δ))*2	Structure*1
1	208	-81.95 ppm	SiR ₄
2	342	-88.83	R ₃ Si-O-SiR ₃
3	402	-95.26	(-SiR ₂ -O) ₃
4	476	1) -89.04 (2)*3 2) -96.36 (1)*3	1) 2) 1) R ₃ Si-O-SiR ₂ -O-SiR ₃
5	536	-95.26	(-SiR ₂ -O) ₄
6	610	1) -89.04 (1)*3 2) -96.57 (1)*3	1) 2) 2) 1) R ₃ Si-O-SiR ₂ -O-SiR ₂ -O-SiR ₃

*1 R=OC₂H₅
 *2 δ from Si(CH₃)₄
 *3 Peak intensity ratio

まとめを Table 4 に示す。Table 4 における Mw 値、化学シフト値およびピーク強度比より、Fr. 1 はモノマー (TES), Fr. 2 は2量体, Fr. 3 は環状3量体, Fr. 4 は3量体, Fr. 5 は環状4量体, Fr. 6 は4量体と判断された。モノマーを除くと、これらの化合物は Q₁, Q₂ の構成単位から成り立っている。従って、δ=-88~-91 ppm のピークを Q₁, δ=-95~-97 ppm を Q₂ に帰属できる。

(2) Q₃, Q₄ の帰属

Q₃ の帰属のために Q₃ モデル化合物の合成について検討した。Q₃ モデル化合物の合成は以下に示すように



環状4量体を使用し、加水分解後、シリル化して行った。さらに、このシリル化物を GPC で分別した後、MS と ²⁹Si-NMR 測定を行った。Table 5 に MS と NMR の結果を示す。Table 5 から Q₃ は -103.05 ppm と帰属された。Q₄ については δ=-106~-110 ppm の値を使用した⁵⁾。

(3) PES の帰属

Table 5 Results of MS and NMR measurements

MS (Mw)	NMR (Chemical shift (δ))*2	Structure*1
670	1) -89.13 ppm (1)*3 2) -95.52 (1)*3 3) -96.60 (2)*3 4) -103.05 (1)*3	$ \begin{array}{c} 1) \text{SiR}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ 4) \text{Si} \\ \\ \text{R} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ 3) \text{SiR}_2 \quad \quad \quad 3) \text{SiR}_2 \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ 2) \text{Si} \\ \\ \text{R} \end{array} $

*1 R=OC₂H₅
 *2 δ from Si(CH₃)₄
 *3 Peak intensity ratio

Table 6 Unit structures of PES samples

PES No.	Q ₁ (%)	Q ₂ (%)	Q ₃ (%)	Q ₄ (%)	Q ₃ +2Q ₄ (%)
1	32.0	41.0	20.3	6.7	33.7
2	15.7	42.6	30.6	11.1	52.8
3	9.6	41.5	35.8	13.1	62.0

Fig. 1 に示す No. 1-PES の ²⁹Si-NMR スペクトルにおいて、Table 4, 5 の結果より、 $\delta = -87 \sim 90$ ppm のピークは Q₁, $\delta = -93 \sim 98$ ppm のピークは Q₂, $\delta = -100 \sim 106$ ppm のピークは Q₃, $\delta = 106 \sim 116$ ppm のピークは Q₄ に帰属される。Q₂ のピークは $\delta = -96$ ppm を境に 2 本に分けられ、主として、低磁場側に環状の Q₂, 高磁場側に鎖状の Q₂ が現われる。

(2) Q₁, Q₂, Q₃, Q₄ の定量

PES の ²⁹ Si-NMR スペクトルの各ピーク強度 IQ₁, IQ₂, IQ₃, IQ₄ より Q₁, Q₂, Q₃, Q₄ が次式から求めることができる。

$$Q_1 \text{量}(\%) = \frac{IQ_1}{IQ_1 + IQ_2 + IQ_3 + IQ_4} \times 100$$

以下、Q₂, Q₃, Q₄ 量についても同様に求まる。

²⁹Si-NMR スペクトルから求めた Q₁, Q₂, Q₃, Q₄ 量を Table 6 に示す。

(3) PES の構造評価法

Table 6 に示す PES の全末端量 (Q₁) と全分岐点量 (Q₃+2Q₄) を比較すると、Q₁ < Q₃+2Q₄ である場合は環状構造 (橋かけ構造を含む) を有すると考えられる。

Table 6 において、PES の場合、Q₁ < Q₃+2Q₄ であり、環状構造を有すると考えられ、さらに、環状 (橋かけ構造) の検討をした。分子内に環状物が 1 個できるとき、末端基同志の結合ならば末端基が 2 個減る。末端基が鎖 (Q₂) と結合したならば末端基が 1 個減り、分岐が 1 個増える。

従って、(1)式が成立する。

$$\text{全末端量} - \text{主鎖の末端量} = \text{全分岐点量} - 2 \times \text{環状の量} \quad \dots\dots (1)$$

(1)式を全末端量=Q₁, 全分岐点量=(Q₁+2Q₄) で置き換えると、求める環状の量は

$$\text{環状の量} = (Q_3 + 2Q_4 - (Q_1 - \text{主鎖の末端量})) / 2 \quad \dots\dots (2)$$

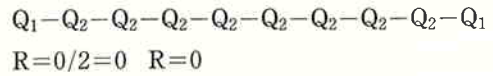
となる。

この(2)式により環状の量はわかる。しかし、主鎖の末端量を求めることができない。(PES は 2 量体から数

千の分子量を持つものの混合物であるため、主鎖の末端量が求められない。) 従って、この評価式は使えない。そこで、簡易評価法として(3)式の全末端量に対する全分岐点量の比を環状値 (R) とし、R の値について以下のモデルで考えてみた。

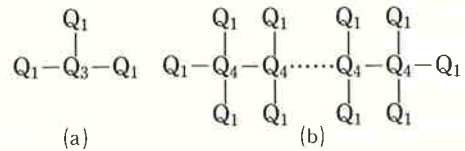
$$R (\text{環状値}) = \frac{\text{全分岐点量}}{\text{全末端量}} = \frac{Q_3 + 2Q_4}{Q_1} \quad \dots\dots (3)$$

1) モデル-1 (リニア-な場合)



このモデルのようなリニア-な構造をとるものでは全分岐点量は 0, 全末端量は 2 で、R=0 となる。

2) モデル-2 (分岐構造の場合)



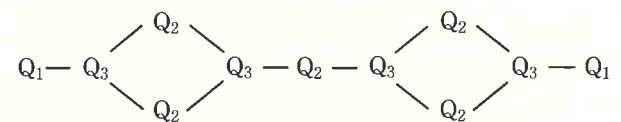
$$R = Q_3 / Q_1 \quad R = 2Q_4 / Q_1$$

$$= 1/3 \quad = 2Q_4 / (2Q_4 + 2) R \rightarrow 1$$

$$1/3 \leq R < 1$$

このモデルのような分岐構造をとるものでは、図-(a) のいちばん分岐の少ないモデルについては全分岐点量=1, 全末端量=3 で、R=1/3 となります。図-(b) の分岐がいちばん多いモデルでは全分岐点量=2Q₄, 全末端量=2Q₄+2 で、R=2Q₄/(2Q₄+2) となり、R は限りなく 1 に近づきます。従って、分岐構造の場合、R は 1/3 より大きく、1 より小さい値をとります。

3) モデル-3 (環状構造含有の場合)

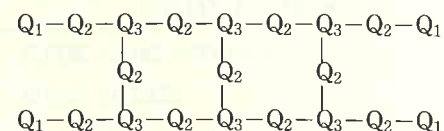


環状 1 個のとき、R=2/2

環状 2 個のとき、R=4/2 R ≥ 1

このような環状構造をとるものでは、環状が 1 個のとき、全分岐点量は 2, 全末端量は 2 で、R=2/2 となり R=1, 環状が 2 個のとき、全分岐点量は 4, 全末端量は 2 で、R=4/2 となり R=2 となります。R は環状が多いほど大きな値になります。従って、環状構造の場合、R は 1 に等しいか、1 より大きな値となります。

4) モデル-4 (橋かけ構造の場合)



橋かけ1本するとき $R=2/4$,

3本するとき $R=6/4 \quad R \geq 0.5$

このモデルのような橋かけ構造をとるものでは、橋かけが1本するとき、全分岐点量は2、全末端量は4で、 $R=2/4$ となり、 $R=0.5$ となります。橋かけが3本するとき、全分岐点量は6、全末端量は4で、 $R=6/4$ となり $R=1.5$ となります。従って、橋かけ構造ではRは0.5に等しいか、それ以上の値となります。

以上のモデルから、環状値即ちRが大きな値ほど環状および橋かけ構造が多く存在することを表わしています。構造の評価法として、この環状値 (R) を用いることにした。

(4) PES の構造

PES の粘度と Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 量との関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 から、PES の粘度範囲において、粘度が高くなれば、 Q_1 量は減少、 Q_2 量はほとんど変化なく、 Q_3, Q_4 量は増加する結果が得られている。PES の構造について考えると、 Q_1 同志が結合して Q_2 が生成し、さらに、 Q_3, Q_4 が生成する。また、 Q_1 と Q_2 が結合して Q_2

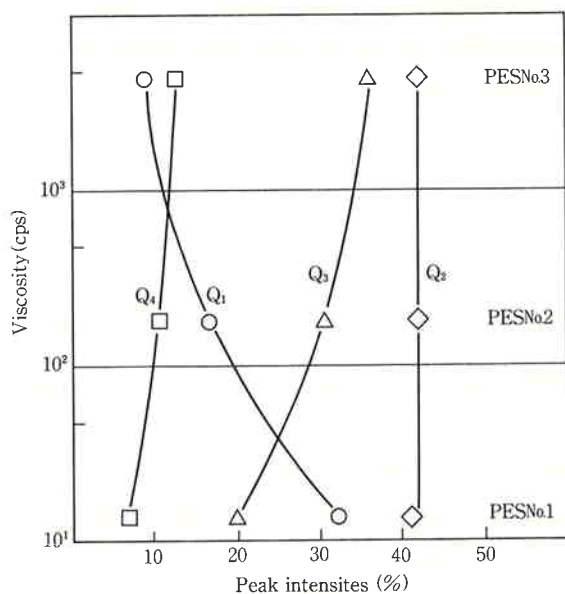


Fig. 3 Viscosity of PES vs. peak intensities

Table 7 R value of PES samples

PES No.	Viscosity (cps)	R value*
1	14	1.05
2	160	3.4
3	4500	6.5

* R value = $(Q_3 + 2Q_4) / Q_1$

と Q_3 が生成することが推定される。これらの反応では分岐が多く生成するが、PES は Table 6 の結果から、全末端量 < 全分岐点量であり、環状および橋かけ構造が多いことが考えられる。そこで、PES の環状値 (R) を計算し、Table 7 の値を得た。

Table 7 の結果から、PES の環状値 (R) は1以上であり、分子鎖中に環状および橋かけ構造を持つことがわかる。そして、粘度の高いほど環状値 (R) は大きな値となり、環状および橋かけ構造が多くなることが明らかとなった。

4. ま と め

テトラエトキシシランの加水分解過程で生成するシロキサンポリマーの構造解析を行い、以下の結果を得た。

- 1) PES の構造解析を行った結果、加水分解縮合反応の初期には環状3量体、4量体が生成することから、反応が環化しながら進行することが示唆された。
- 2) 環状構造の評価パラメーターとしてR値を導入した結果、PES の粘度が高いほどR値は大きな値を示し、環状および橋かけ構造が多くなることがわかった。

文 献

- 1) S. Sakka and K. Kamiya; *J. Non-Cryst. Solids*, 42, 403 (1980)
- 2) S. Sakka; "Treatise on Materials Science and Technology, 22", Ed. by M. Tomozawa and R. Doremus, Academic Press, New York (1982) p. 129~67
- 3) 神谷寛一, 作花済夫, 水谷通利; "窯協", 86, 552 (1978)
- 4) S. Sakka and K. Kamiya; *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 31 (1982)
- 5) Marshall, G. L.; *British Polymer Journal*, 14(3), 19-22 (1982)

(著者については次頁)



著 者

氏名 井上春美

Harumi INOUE

入社 昭和43年3月4日

所属 研究本部化学研究所

第五研究室

副主任研究員



著 者

氏名 岡田忠司

Tadashi OKADA

入社 昭和46年4月6日

所属 研究本部化学研究所

第五研究室

第五研究室長