

簡便に調製可能な シリコーン/シリカ系多孔質フィルム

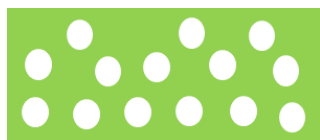
東京理科大学 創域理工学部 先端化学科

講師 山本 一樹

2024年11月7日

背景：高分子多孔質フィルム

用途



フィルム断面

- 分離膜
- 低誘電率材料
- 断熱材料
- Liイオン電池のセパレーター

汎用高分子材料

ポリエチレン

ポリプロピレン

ポリエステル

高機能高分子

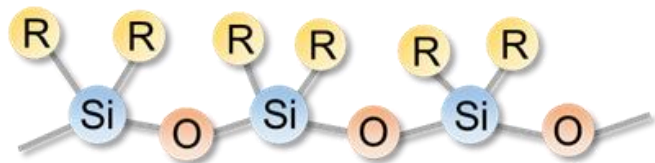
ポリイミド

ポリカーボネート

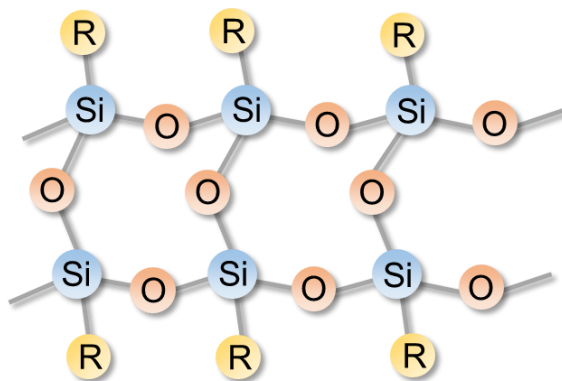
フッ素系樹脂

耐熱性、高強度、高性能を示す高機能材料への需要が高まっている

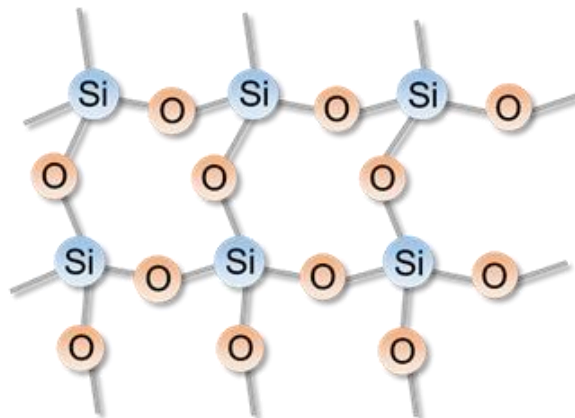
背景:ポリシロキサン



2官能性(D構造)
シリコーン



3官能性(T構造)
シルセスキオキサン



4官能性(Q構造)
シリカ

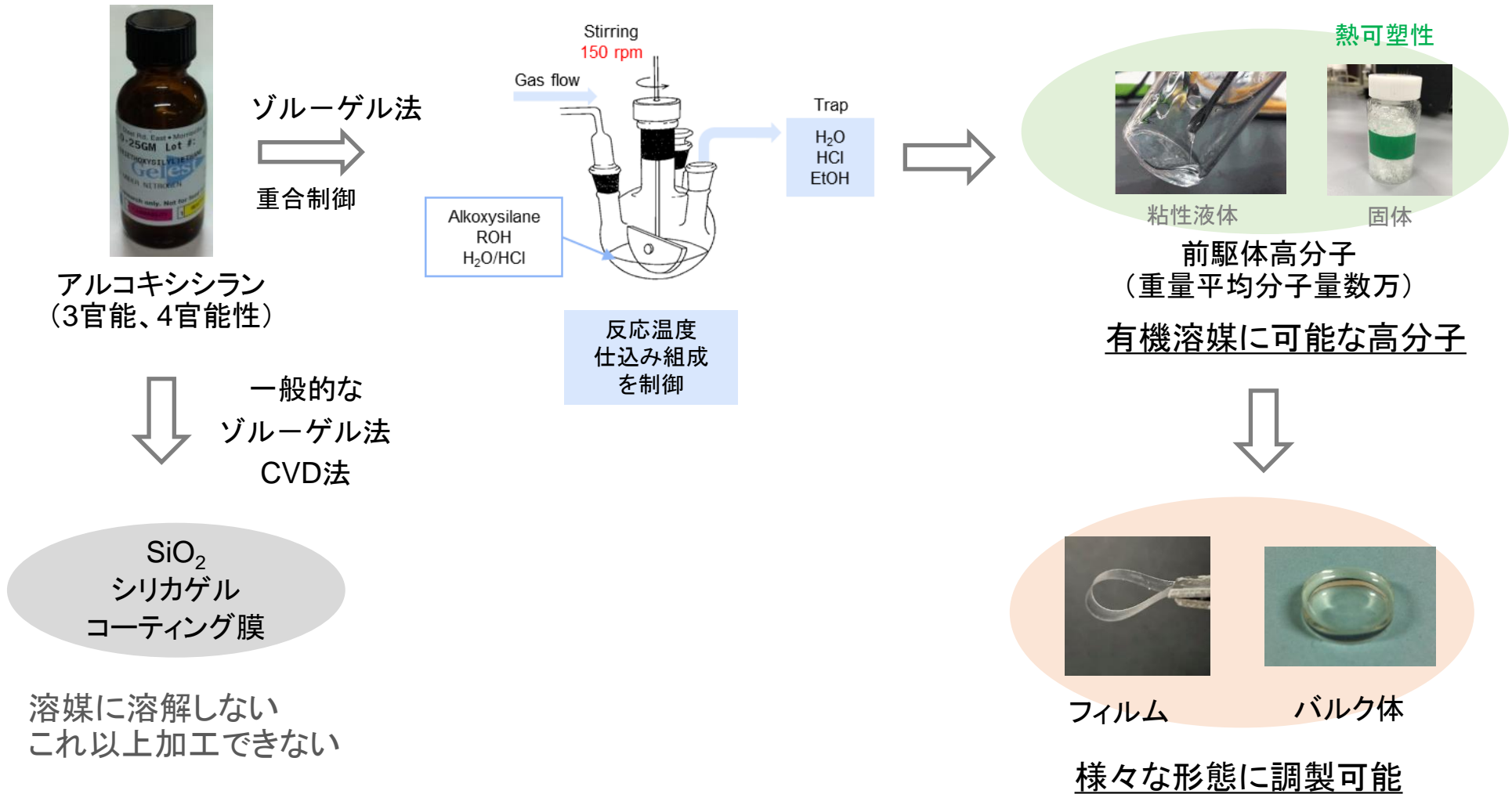
← 柔軟性 → 硬い

- ・ シロキサン結合(Si-O-Si)を主鎖とする高分子
耐熱性、耐候性、耐薬品性、機械的強度
- ・ 多様な有機置換基(R)の導入
有機溶剤への溶解性、柔軟性
有機基特有の性質や機能性を発現

⇒ 有機-無機ハイブリッド材料

ポリシロキサンを用いた
多孔質フィルムの例はわずか

背景：高分子量ポリシロキサン

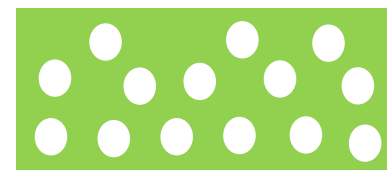
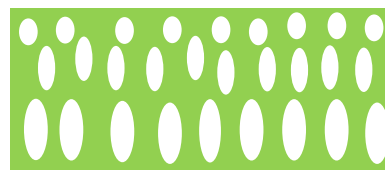
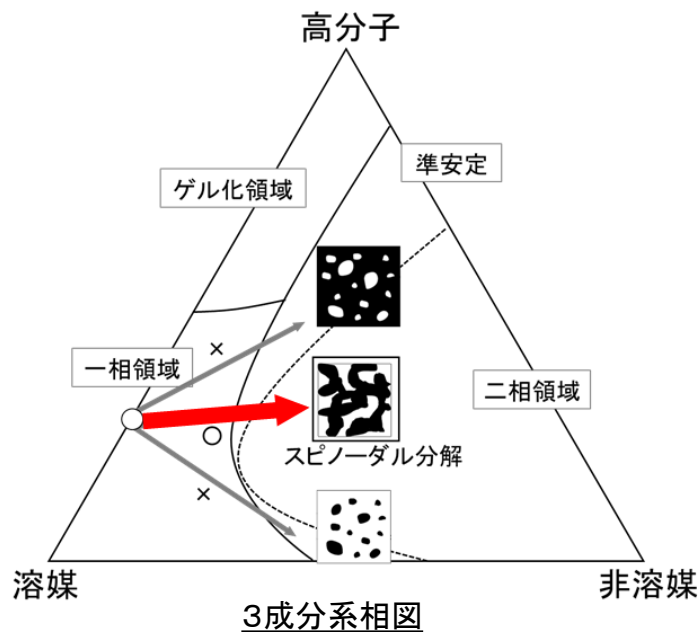
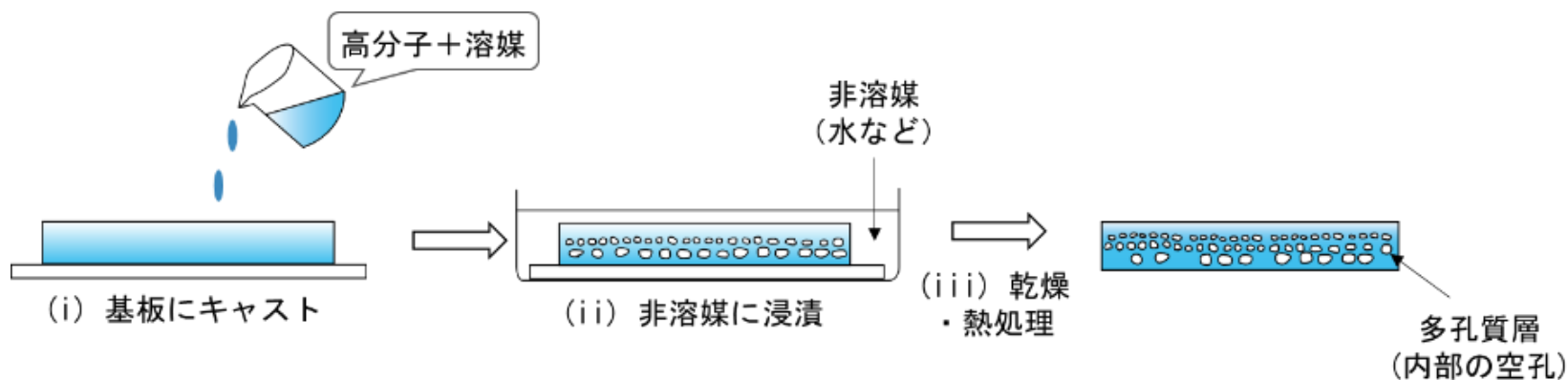


当研究室では・・・

有機溶媒に可溶性高分子量体の合成し、透明な自立膜の調製を行ってきた

背景：非溶媒誘起相分離法

NIPS法 (Non-solvent Induced Phase Separation)



相分離の速度によって2種類の多孔質の形状が得られる

技術内容: Poly(MTES-co-TEOS)の合成

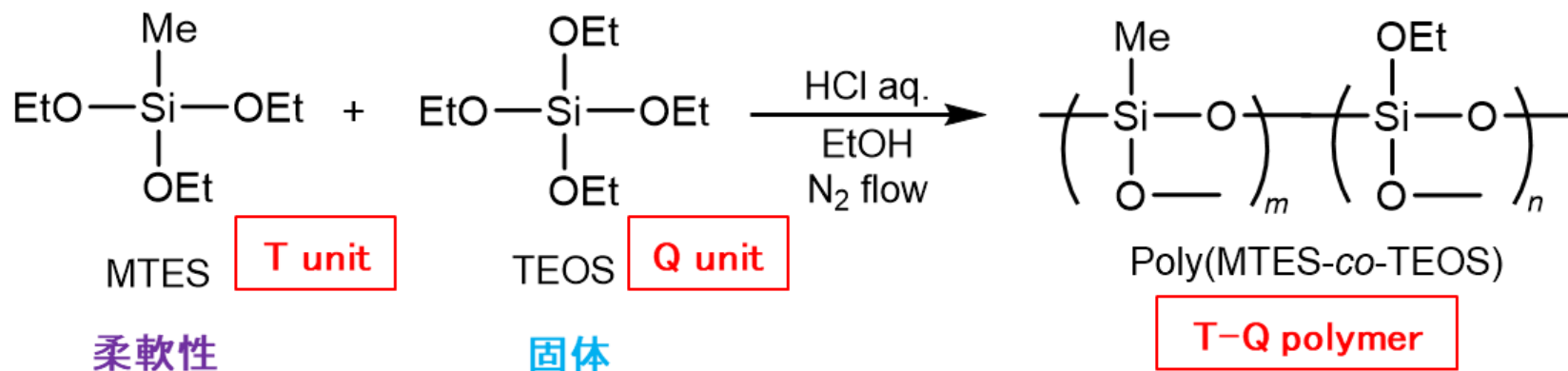


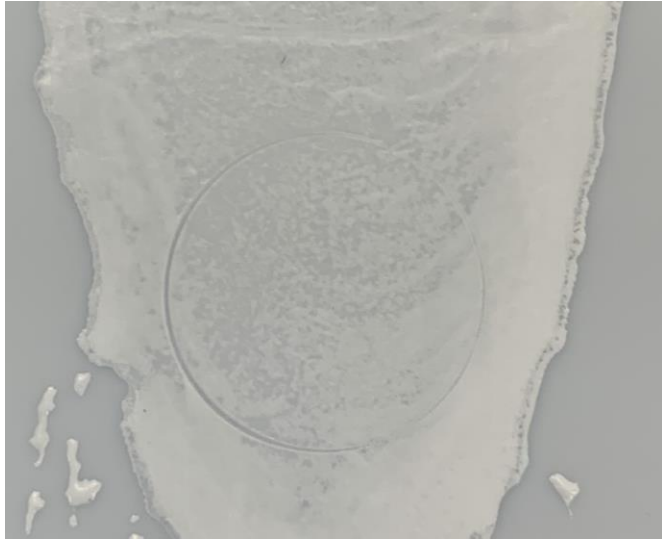
Table Synthesis of poly(MTES-co-TEOS)

Entry	Molar Ratio		Yield [g] (Monomer[g])	Molecular weight ¹⁾		DC [%] ²⁾	State
	MTES: TEOS	H ₂ O/Si		<i>M_w</i>	<i>M_w/M_n</i>		
1	2: 1	1.51	8.05 (18.58)	33,000	4.3	88	Colorless solid
2	2: 1	1.55	7.88 (18.58)	91,000	7.1	89	Colorless solid
3	3: 1	1.50	7.98 (18.43)	11,300	2.3	87	Viscous liquid

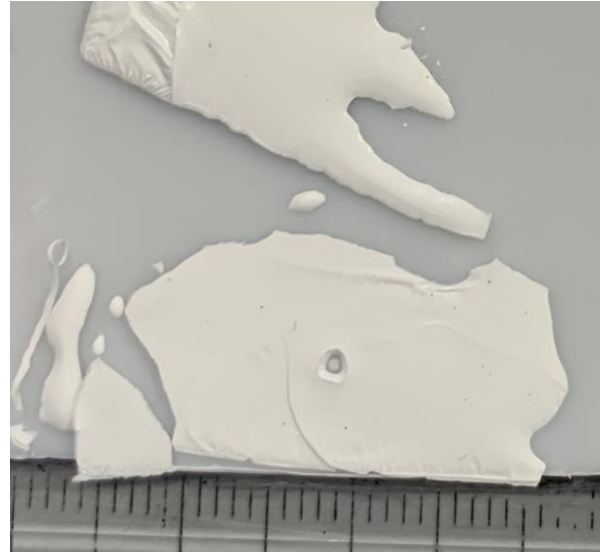
1) Determined by GPC analysis based on polystyrene standard.

2) Degree of condensation of siloxane bonding, calculated by the ratio of Qⁿ and Tⁿ units.

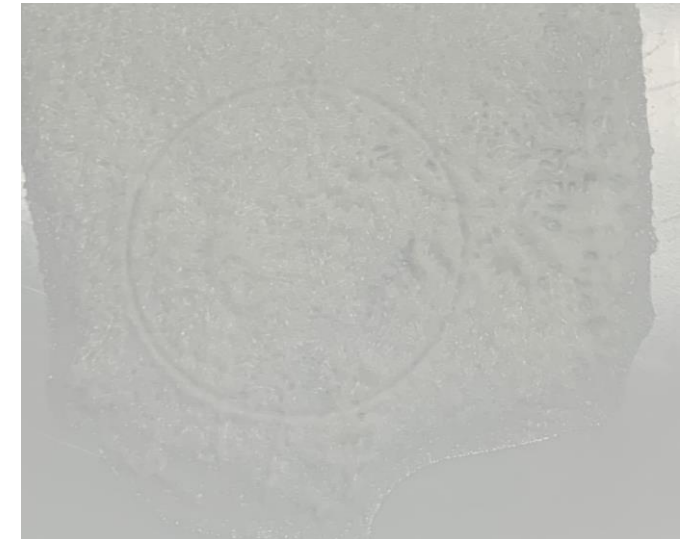
技術内容: Poly(MTES-co-TEOS)の成膜



Entry 1



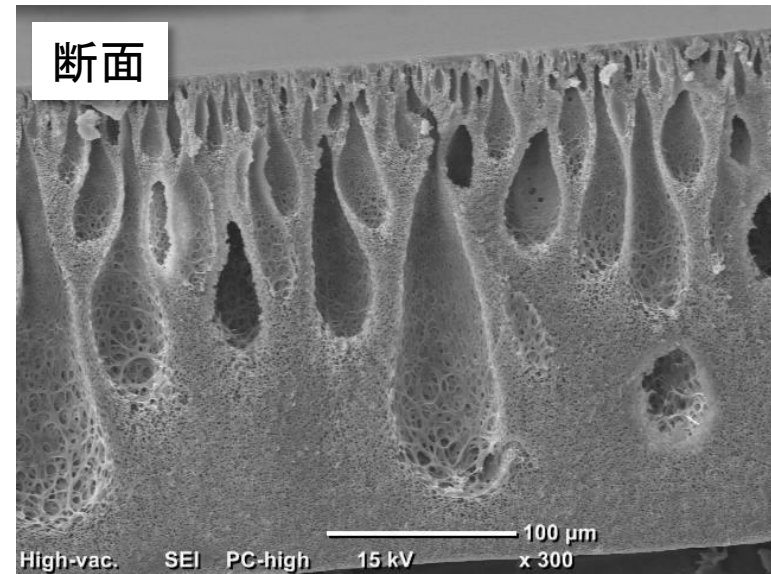
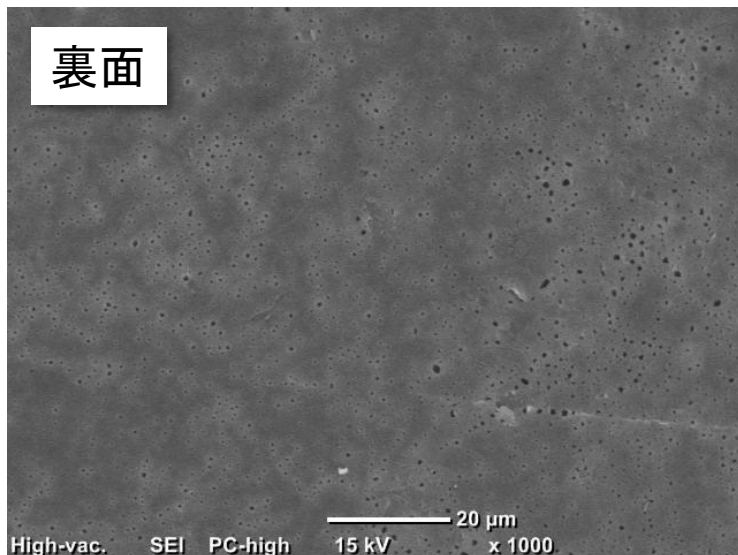
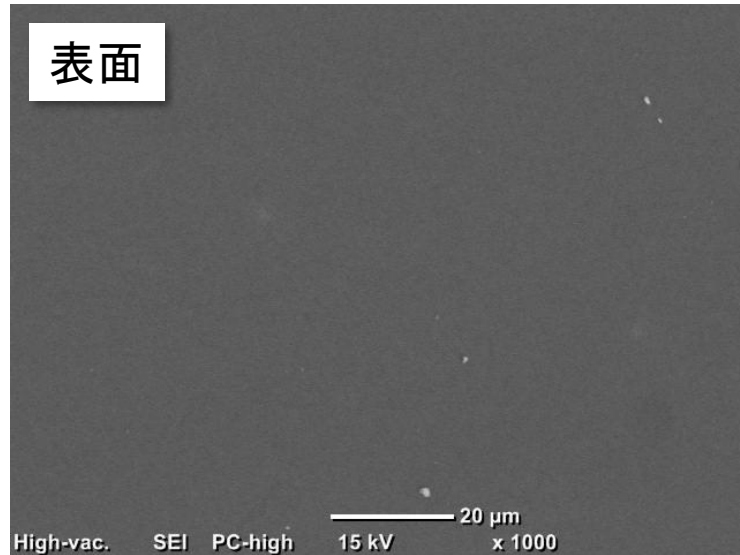
Entry 2



Entry 3

DMF 70 wt%溶液を厚さ500 μm の
フィルムアプリケーションャーを用いてPTFE板上に成膜

技術内容：多孔質膜のSEM画像



Finger-like 構造

試料: Entry 2

(MTES : TEOS = 2 : 1, M_w : 91,000)

DMF 70 wt%, 500 μmアプリーケーターにより成膜

技術内容: 膜の熱特性

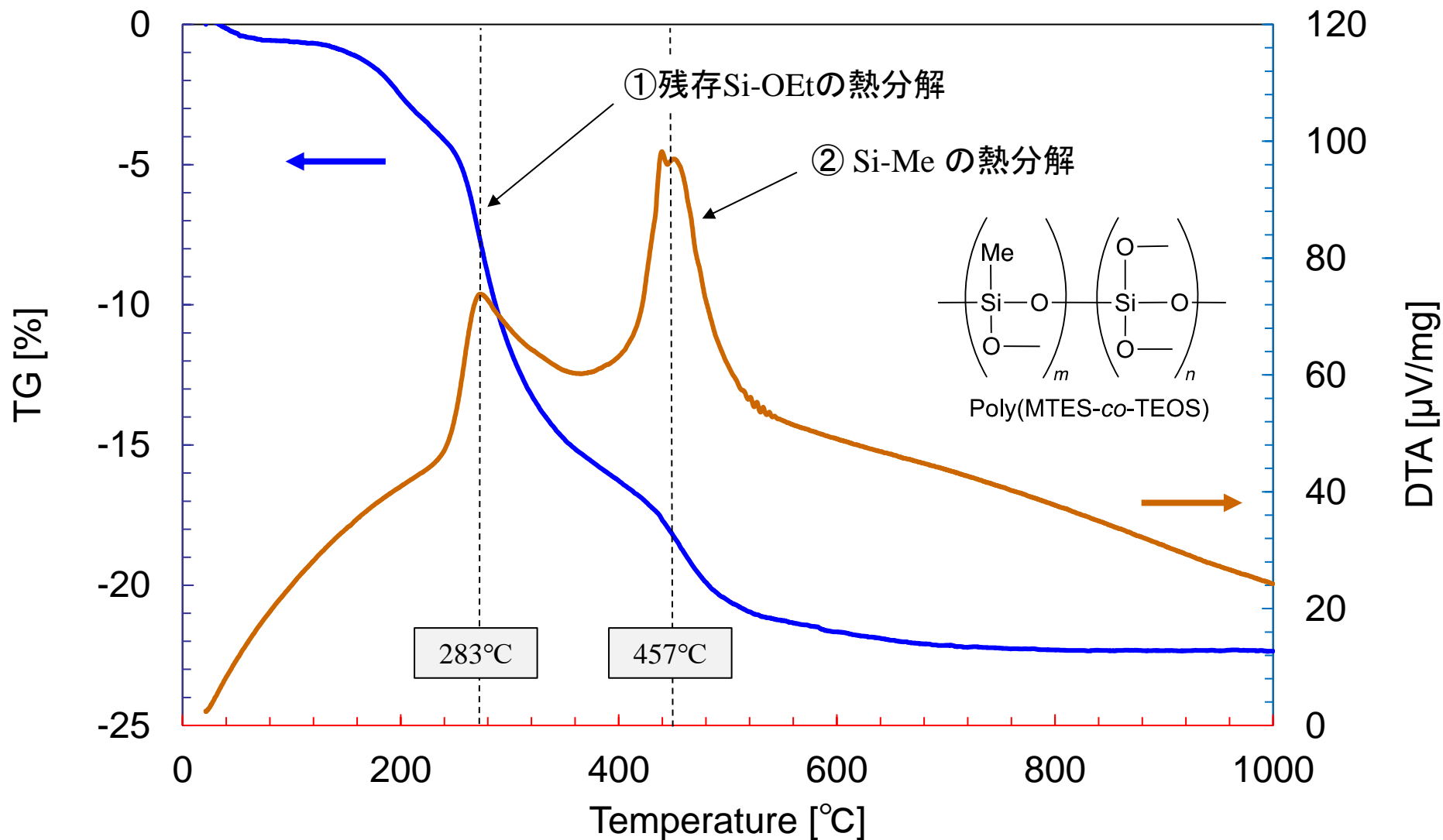


Fig. Poly (MTES-co-TEOS) Entry 2の条件で成膜した膜のTG-DTA (空気雰囲気)

技術内容: Poly(DEDMS-co-TEOS)の合成

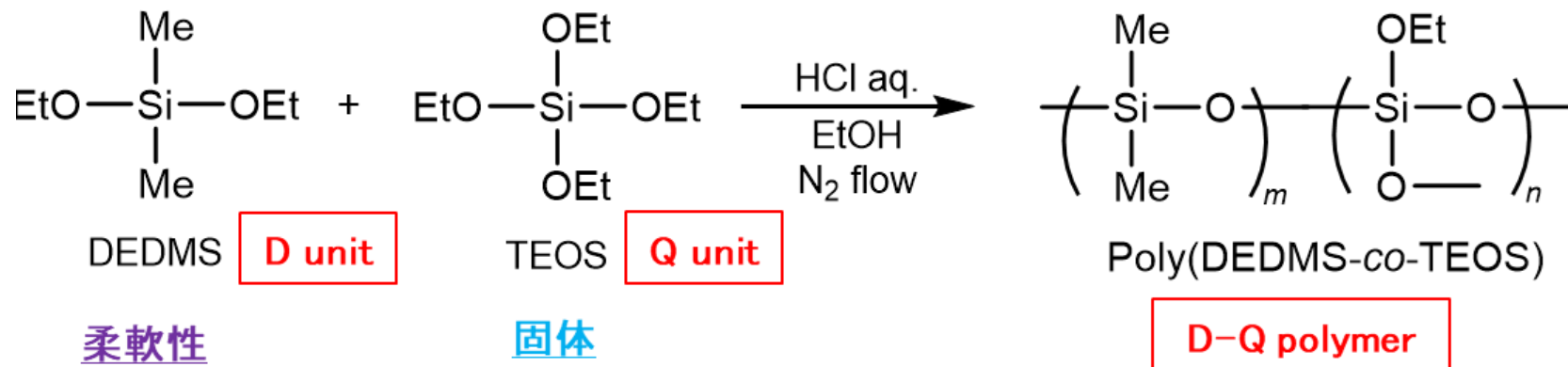


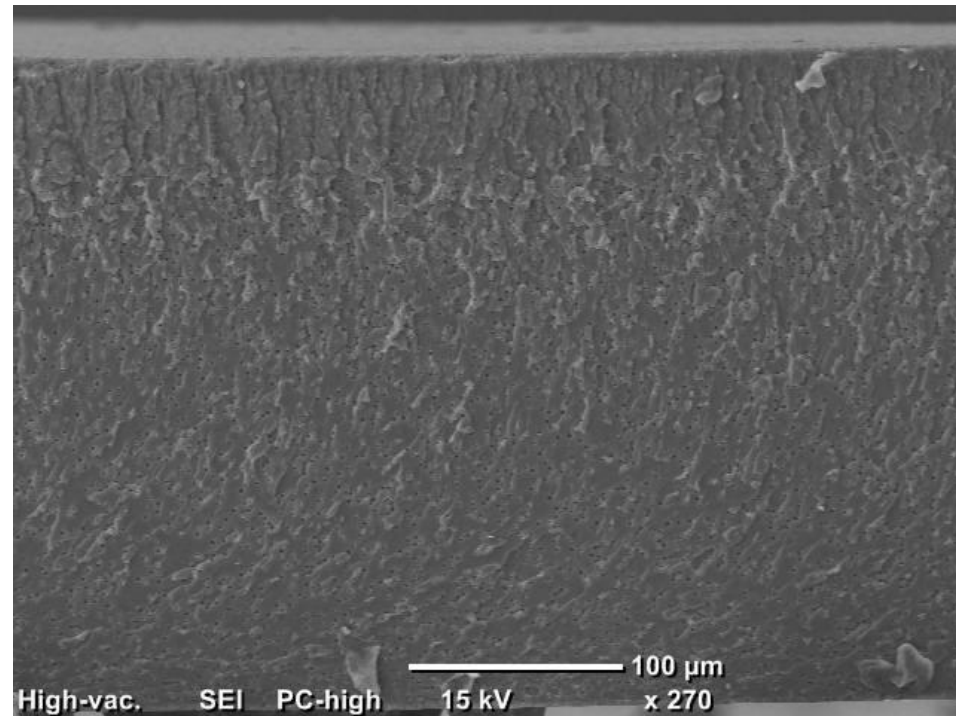
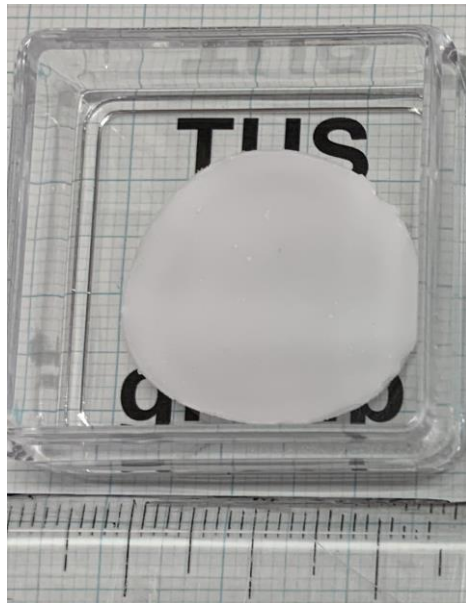
Table Synthesis of poly(DEDMS-co-TEOS)

Entry	Molar Ratio		Yield [g]	Molecular weight ¹⁾		DC [%] ²⁾	State
	DEDMS: TEOS	H ₂ O/Si		<i>M_w</i>	<i>M_w/M_n</i>		
4	1 : 10	1.59	9.25	14,400	2.5	81	Viscous liquid
5	1 : 10	1.63	9.11	130,000	4.4	85	Colorless solid
6	1 : 20	1.60	9.48	12,500	2.2	89	Viscous liquid

1) Determined by GPC analysis based on polystyrene standard.

2) Degree of condensation of siloxane bonding, calculated by the ratio of Qⁿ and Dⁿ units.

技術内容: Poly(DEDMS-co-TEOS)の成膜



Entry 5の試料をDMF 70 wt%溶液とし、
厚さ500 μmのフィルムアプリケーションを用いて
PTFE板上に成膜



海島構造

本技術の概要

- 高分子量のポリシロキサンを調製し、非溶媒誘起相分離法により多孔質フィルムを調製した。
- 2, 3, 4官能性アルコキシシランの組み合わせにより柔軟性と成膜に適した固体状の高分子からフィルムを調製した。
- SEM画像により多孔質構造であるFinger-like構造、海島構造の形成が確認された。
- ポリシロキサン材料特有の耐熱性（約200℃）を示した。

従来技術とその問題点

- 従来の多孔質シリコーン膜は、空孔形成材を用いてそれを気化させることで作製する方法が報告されているが、プロセスが煩雑であったり、自立膜の作製が難しい等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。
- 従来技術として、部分的にシロキサン成分を導入した多孔質膜が報告されているが、ポリシロキサンの特性を十分に生かすことは難しい

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、分子量をより高分子化することで成膜性が改良された。
- これまでは、低分子量体が用いられていたことから基板へのコーティング用途に限られていたが、本技術の適用により自立膜も調製が可能になった。
- 高いシロキサン成分を含むことで、耐熱性、耐化学薬品性といった特性が期待される。

想定される用途

- 本技術は、分離膜として用いられる構造を有していることから、有機－無機ハイブリッド材料を用いた各種分離膜を簡便に製造する手法として期待される。
- 多孔質フィルムとして、低誘電率材料、断熱材料、Liイオン電池のセパレーターな各種機能性材料への応用が期待される。

実用化に向けた課題

- 現在、ポリシロキサンを用いた多孔質構造を有するフィルムを作製することに成功している、しかし、機械的強度の面での改善が必要であるり、今後、より高分子量体の調製や組成などの条件を検討する必要がある。
- 実用化に向けて、合成した高分子の分子量の再現性やスケールアップができる技術を確立する必要がある。

企業への期待

- ポリシロキサンの合成については、スケールアップのについての検討を期待。
- 分離膜の用途として、企業との共同研究を希望。
- また、多孔質フィルムを開発中の企業、低誘電材料・断熱膜などの分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。さらに本提案の以外での多孔質フィルムとしての用途提案も希望。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は高分子の分子量制御や組成の変更が可能
なため、任意の物性や置換基により機能性を有す
る材料として、企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うこと
で科学的な裏付けを行うことが可能。
- ポリシロキサン合成にあたっての技術指導等
(一般的なゾルーゲル法の技術相談も承ります)

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：ポリシロキサン多孔質膜の製造方法、
ポリシロキサン及びポリシロキサン
多孔質膜の材料
- 出願番号：特願2023-177106
- 出願人：東京理科大学
- 発明者：山本一樹、谷畑直哉、佐藤陽平、郡司天博

お問い合わせ先

東京理科大学
産学連携機構

TEL 03-5228-7440

e-mail shinsei_kenkyu@admin.tus.ac.jp