

脱水素縮合法によるポリ（フェニルシラン）の合成と側鎖基変換反応

信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所 濱田 吉隆

1981年 West らにより溶媒可溶性のポリシランの報告がなされ¹⁾、その後サーモクロミズムをはじめとする特異な電子構造から多くの可能性を論じられたポリシランの研究も1991年の通産省のプロジェクトが始まる頃から化学系の論文が伸び悩んでいる一方で、研究の主体は物理学、化学計算などのより基礎的な分野から物質工学のような応用に近い分野まで広範な広がりを見せているのが最近の特色である。しかし、合成法、及び材料化の際の問題があり未だ実用化には至っていない。

当社においても先に述べたプロジェクトへの参加をはじめとして、ポリシランの材料化の研究を進めている。今回は工業材料的としての観点からポリシランの可能性について検討してみた。

1、脱水素縮合法によるポリ（フェニルシラン）の合成

<各種ポリシラン合成方法の問題点>

方法	原料	還元剤・触媒	収率	分子量	工業化の際の問題点
ウルツ反応 (電解重合)	ジクロロシラン	Na	低～中 (高)	高	金属ナトリウム当量必要、 官能基導入困難
脱水素縮合 ²⁾	ヒドロシラン	Cp ₂ ZrR ₂	高	中～高	側鎖水素基の有効利用が鍵
マスクド-ジシレン ³⁾	マスクド-ジシレン	R-Li	高	中～高	原料合成困難、グラフト化容易
開環重合 ⁴⁾	シクロテトラシラン	R-Li	高	中～高	原料合成困難、重合制御困難
不均化反応 ⁵⁾	アルコキシジシラン	RONa	中	低～中	Rの有効利用、ネットワーク型

<ポリシランの材料化の際の問題点>

- 1、はかの樹脂との相溶性が悪い 官能基導入による変性 — 困難
- 2、単独では物理的強度が不足 高分子量化 — 溶解性に問題

<脱水素縮合法の特徴>

- 1、触媒反応で重合が進行する ポリオレフィン重合触媒に類似
- 2、収率が高い はは定量的に目的物が得られる
- 3、すべてのケイ素上に水素基を含有する 置換基の導入、架橋点への利用
- 4、分子量が低い Si鎖長 20 でポリシラン的性質を示す

脱水素縮合法は Harrod らによって提唱された方法で、トリヒドロシランを出発原料とし、メタロセン触媒を使ってポリシランを合成する方法で、使用する触媒がオレフィン重合触媒と類似している上、反応も無溶媒、室温付近で進行することから工業的には極めて有利であると考えられる。重合度が低い点が欠点とされるが、ポリシラン的な性質を示す重合度 20 以上のポリマーの合成は高収率で可能であり、物性的な弱さを架橋などで補ってやれば実用化は十分可能と考えられる。

重合度をあげるためには 100 以下で長時間反応させると良いといわれており、実際低い温度での反応では時間とともに順調に分子量が増大しており、分子量分布も正規分布に近い。一方高温での反応では分子量分布が乱れ、あまり高分子量化しない。ところがポリマーの形状は高温で合成したポリマーほど結晶性となり、高い Tg を持っていることが解った。

<脱水素縮合法によるポリ(フェニルシラン)の生成>

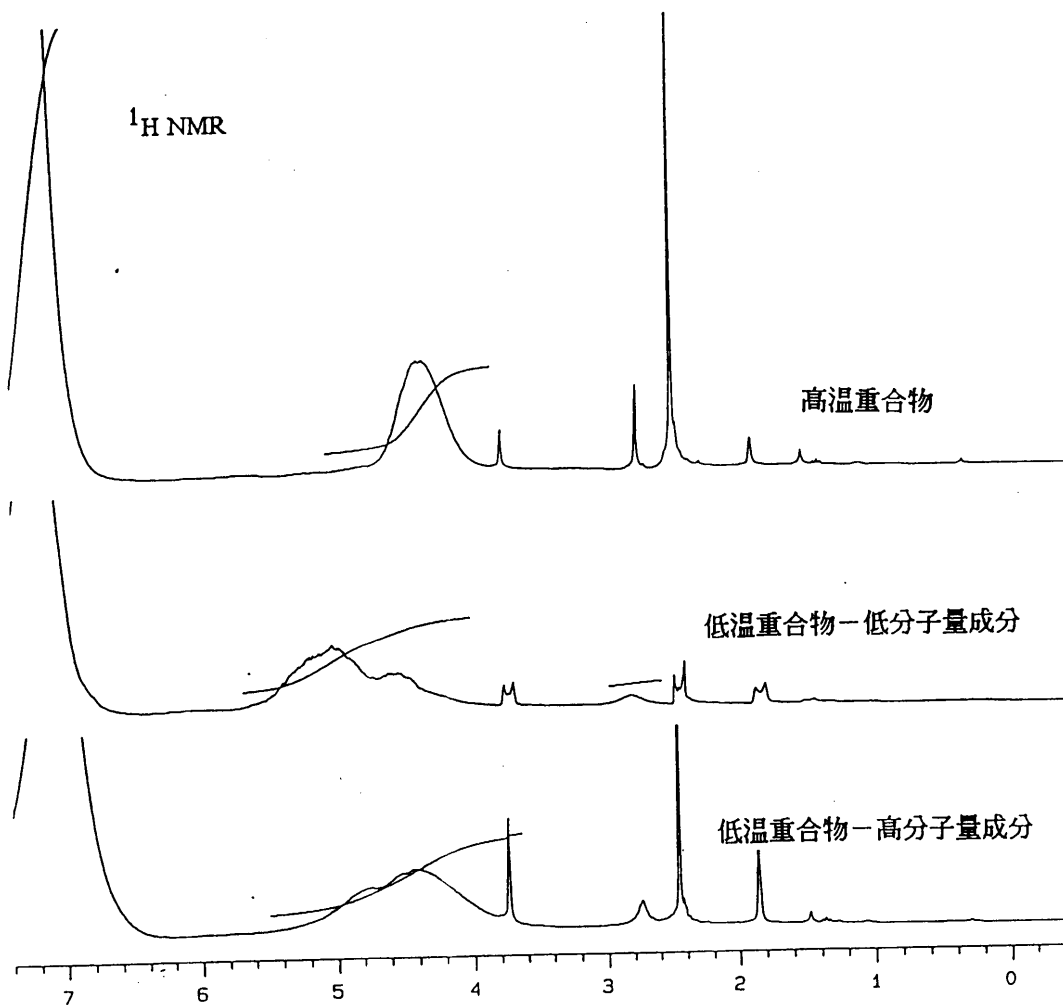
No .	Reaction Conditions		Products			
	Temp ()	Time (h)	Appearance	Mn	Mw	Tg ()
1	50	1	light oil	304	339	-
		2	light oil	501	616	-
		4	oil	736	1022	-
		8	oil	984	1569	-
2	80	1	heavy oil	891	1353	-
		2	viscous oil	-	-	-
		4	viscous oil	1225	2667	-5.8
		24	yellow viscous oil	1611	3054	7.8
3	100	1	viscous oil	-	-	-
		4	yellow viscous oil	1071	1840	-
		24	yellow viscous oil	1247	2298	13.1
		24	yellow solid	1409	2497	35.1
4	150	8	dark yellow solid	1171	1918	35.4
5	200	4	brown solid	1103	1693	48.2
		8	brown solid	851	1172	63.9

また別の実験では、低温で合成した高分子量のポリマーを高温でさらに反応させると脱水素は進行するものの分子量は減少し、Tg の高い高温反応で得られてポリマーに類似し

た生成物を与えた。

反応温度によるポリマーの違いをより詳細に検討するために、50 で一週間反応させたサンプルと 150 度で 5 時間反応させたサンプルを合成し、GPC 分取により各成分を分取持製し、スペクトルや物性を比較した。

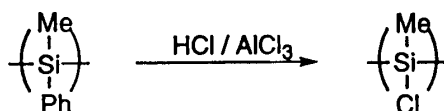
低温反応によるポリマーの ^1H NMR は高分子量成分、低分子量成分ともに 4.7ppm 付近を境とする 2 山の文献既知の Si - H パターンを示し、高分子量成分ほど 4.7ppm 以下の比率が多くなっていたのに対して、高温反応で得られたポリシランではいずれの成分も 4.7 ppm 以上にピークを持たない特徴的な NMR パターンを示した。 ^{29}Si NMR では高温反応物のシグナルは分布が狭く、規則的な構造を持っていることが示唆された。このことは高温反応物が結晶性で高い Tg を持つことと矛盾しない。



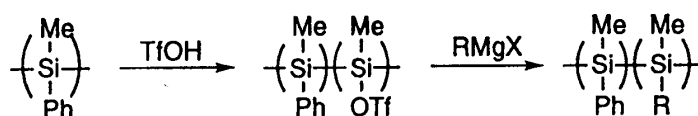
2. ポリ(フェニルシラン)の側鎖基変換反応

通常のポリシランはウルツ反応という極めて激しい反応を利用して合成されるために、官能基の導入が難しく、ポリシラン上の側鎖基の変換による官能基の導入も検討されているが、まだその例は少ない。

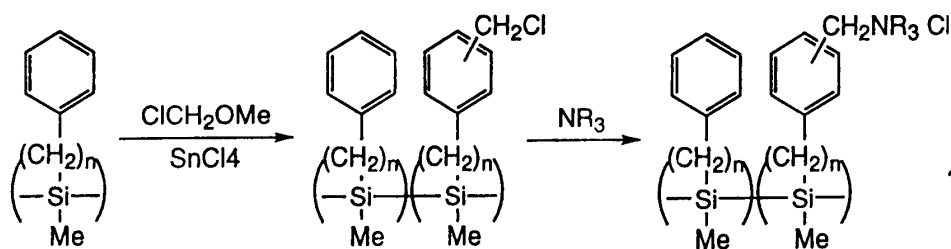
1. M. Kumada⁽⁶⁾



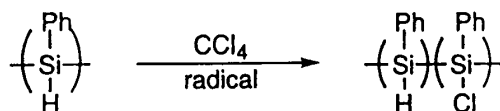
2. K. Matyjaszewski⁽⁷⁾



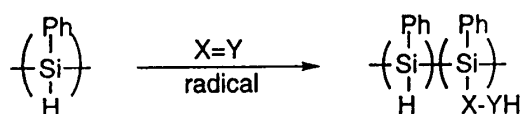
3. T. Seki⁽⁸⁾



4. M. Waymouth⁽⁹⁾

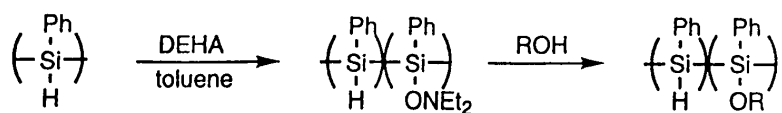


5. M. Waymouth⁽¹⁰⁾



Si-Hは反応性が高くWaymouthらはラジカル反応を利用して官能基の導入を報告している。ポリシランの場合は白金などの遷移金属と接触させることにより不均化やケイ素鎖の切断が起こるためにヒドロシリル化反応は利用できない。しかし、置換反応に対してもSi-Hの反応性は高く、ヒドライドの脱離を伴って反応が進行する。この反応は特にアルカリ性雰囲気で起こりやすいことから、DEHA (Diethylhydroxylamine) 及びそれを介したアルコール類との反応について検討した。

ポリ(フェニルシラン)はトルエン溶媒中室温にてDEHAと混合することにより徐々に水素を発生させながら反応した。トルエン環流条件での反応でもケイ素鎖の切断がほとんどなく選択的に側鎖の置換反応が進行した。



ROH=none

run	(PhSiH) _n		Et ₂ NOH	ROH	reax. time	MW/MN	NMR	
	MW/MN	weight					Si-H	Et ₂ NO
1	812/701	1.242g 11.7mmol	0.398g 4.5mmol	---	39hr	1199/784	66%	19%

ROH=MeOH

run	(PhSiH) _n		Et ₂ NOH	MeOH	reax. time	MW/MN	NMR	
	MW/MN	weight					Si-H	Et ₂ NO
1	603/577	2.19g 20.6mmol	2.02g 22.7mmol	7.91g 246.9mmol	5+3hr 100	2119/1065	---	77%
2	603/577	907mg 8.5mmol	71mg 0.8mmol	274mg 8.56mmol	40hr	1173/911	---	---

ROH=^tBuOH

run	(PhSiH) _n		Et ₂ NOH	^t BuOH	reax. time	MW/MN	NMR	
	MW/MN	weight					Si-H	Et ₂ NO
1	603/577	808mg 7.6mmol	415mg 4.7mmol	2107mg 28.4mmol	19 hr	618/591	66%	19%
2	603/577	1182mg 11.1mmol	107mg 1.2mmol	2092mg 28.2mmol	5 day	1173/911	43%	34%
3	603/577	1086mg 10.2mmol	106mg 1.2mmol	2107mg 28.5mmol	3 hr	1054/817	69%	10%
4	603/577	1123mg 10.6mmol	47mg 0.5mmol	5g 67.6mmol	3 day	1472/1049	40%	30%

ROH=Me₃SiOH

run	(PhSiH) _n		Et ₂ NOH	Me ₃ SiOH	reax. time	MW/MN	NMR	
	MW/MN	weight					Si-H	Et ₂ NO
1	1195/1204	1.99g 18.7mmol	0.15g 1.7mmol	5.27g 58.6mmol	24hr	2784/1657	64%	21%
2	1995/1204	2.00g 18.8mmol	0.33g 0.3.7mmol	5.38g 59.8mmol	24hr	2844/1740	61%	39%
3	1995/1204	2.00g 18.8mmol	0.68g 7.6mmol	5.14g 57.1mmol	24hr	3429/2270	41%	65%
4	812/701	1.81g 17.0mmol	0.25g 2.8mmol	3.70g 41.1mmol	22hr	863/721	68%	36%
5	1693/1103	1.99 18.7mmol	0.40g 4.5mmol	4.00g 44.4mmol	21hr	1540/998	49%	45%
6	1693/1103	1.06g 10.0mmol	0.50g 5.6mmol	2.00g 22.2mmol	4hr 110	1898/1420	38%	46%

表に示したように、いずれの場合も反応は選択的に進行したが、立体的な障害のためか導入率は特に嵩高いアルコールの場合には低く止まった。DEHAの量は触媒量で反応は進行し、中間に生成したアミノキシ測鎖がアルコール類の攻撃を受けてアルコキシ側鎖に置換されるとともに、DEHAが再生し、触媒的に働いていると考えられる。これらの生成物はT_gの低下し、溶媒への溶解性が向上した。

この反応は架橋反応への応用も可能であり、両末端にシラノールを含有するポリシロキサンと反応させることによりエラストマー状の固形物を与え、溶媒不溶となった。

この研究開発の一部は、産業科学技術研究開発の一環として、信越化学工業（株）が（材）高分子素材センターを通じ、新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けて実施したものである。

References

- 1) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. Srinivasan, and H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7352. R. West, *J. Organometal. Chem.*, **1986**, *300*, 327.
- 2) C. Aitken, J. F. Harrod, and E. Samuel, *J. Organometal. Chem.*, **1985**, *279*, C-11.
- 3) K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7641.
- 4) M. Cypryk, Y. Gupta, and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1046.
- 5) R. H. Baney, J. H. Gaul Jr., and T. K. Hilty, *Organometallics*, **1983**, *2*, 859.
- 6) K. Tamao and M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, *30*, 339.
- 7) K. Ruehl and K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1990**, *31(2)*, 274.
- 8) T. Seki, T. Tamaki, and K. Ueno, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3825.
- 9) J. P. Banovetz, Y. -L. Hsiao, and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2540.
- 10) Y. -L. Hsiao and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9779.