

耐熱性ケイ素高分子材料開発の試み

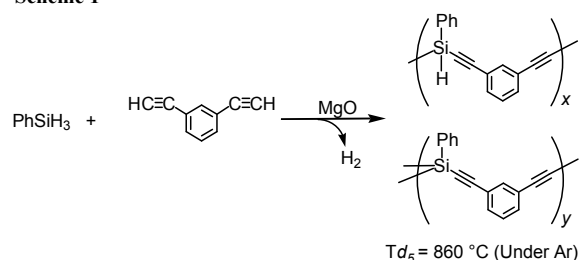
日大生産工(院) ○柴崎 真一郎 日大生産工 清水 正一
東工大資源研 三治 敬信 田中 正人

1. 緒言

金属やセラミックスなどの無機材料は耐熱性があり、高強度で靱性を有する材料であるが、重くまた加工性が悪い欠点がある。一方、有機分子で構成されるプラスチックは軽量で加工性に優れるが、基本的に燃えやすいという性質を有する。これらの欠点を補った軽量で耐熱性にすぐれた材料としてエンジニアリング・プラスチックが研究され、力学特性や加工性に優れたものが開発されてきたが、現状ではポリイミドの耐熱性がもっとも高い。

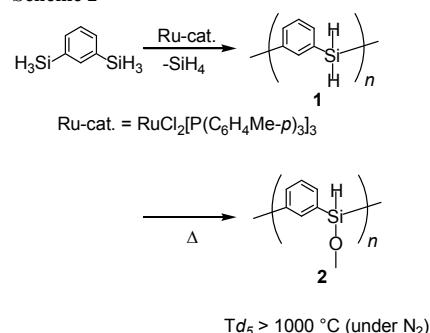
そこで最近、無機と有機物の両方の性質をあわせ持つケイ素系高分子を用いて、高い耐熱性を有する材料の開発が活発に行われている¹⁾。例えば、伊藤らは酸化マグネシウムを触媒に用いて、フェニルシランと *m*-ジエチニルベンゼンの脱水素縮合によって得られるケイ素系高分子(MSP-1)が極めて高い熱安定性を有することを報告している(スキーム1)²⁾。このMSP-1は分子内にSi-H結合とC≡C結合を有し、部分的に分岐構造をとる。熱重量分析より、不活性ガス中では重量減少はほとんど認められず、5%重量減少温度(Td_5)が860 °C、1000 °Cでの重量減少はわずかに6%である。

Scheme 1



また、田中らはルテニウム触媒存在下ベンゼン中室温での1,3-ビス(トリヒドロシリル)ベンゼンの反応により可溶性のポリマー**1**が得られることを報告している(スキーム2)³⁾。

Scheme 2



ポリマー**1**はあらかじめ空气中200 °Cで40時間処理すると、空气中的酸素により架橋反応が起こり**2**のような構造をとる硬化物となる。硬化物の Td_5 は窒素下で1000 °C以上と極めて高い値を示す。

本研究では、分子内にSi-HとHC≡CCR₂-O-(R = H or Me)の両ユニットを有する化合物を合成し、熱ヒドロシリル化重合によって得られた高分子の熱安定性について検討した。

2. 結果

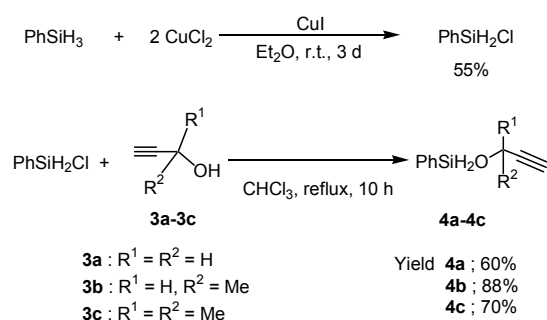
分子内にSi-H結合とC≡C結合を有する**4a-c**はスキーム3に示したように合成した。まずフェニルシランを触媒量のヨウ化銅存在下で塩化銅(II)と反応させフェニルクロロシランを収率55%で合成した⁴⁾。続いてプロパルギルアルコール類**3a-c**との反応⁵⁾により、分子内にSi-HとHC≡CCR₂-O-(R = H or Me)の両ユニットを

Toward the Heat-Resistant Silicon Polymer Material.

Shin-ichiro SHIBAZAKI, Shoichi SHIMIZU, Takanobu SANJI and Masato TANAKA

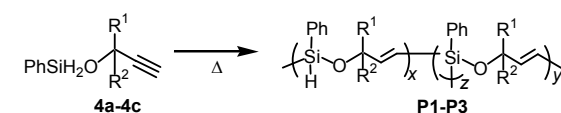
有する化合物 **4a-c** を合成した。

Scheme 3



さらに化合物 **4a-c** を窒素下 200 °C で熱反応させ、ヒドロシリル化重合を行った(スキーム 4)。

Scheme 4



Polymer No.	R ¹	R ²	Reaction time (h)	Yield (%)
P1	H	H	2	89
P2	H	CH ₃	7	88
P3	CH ₃	CH ₃	2	85

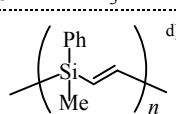
Reaction condition ; under N₂, 200 °C.

加熱後、反応液は流動性を失い、黄色固体の **P1-3** が得られた。また、得られた固体はトルエンやアセトン、クロロホルムなどの各種有機溶媒に不溶であった。

構造確認は、¹³C と ²⁹Si の固体 NMR によって行った。固体 ²⁹Si NMR では、**P1-3** は部分的に分岐した構造をしていることが確認され、ヒドロシリル化反応により高分子化したことを確認した。

熱重量分析(TGA)を窒素下で測定し、その結果を表 1 および図 1 に示した。

Table 1. Thermal property of polymer

Polymer No.	R ¹	R ²	Td ₅ (°C) ^{a)}	Char at 900 °C (%)
P1	H	H	273	62
P2	H	CH ₃	357	45
P3	CH ₃	CH ₃	365	65
				380 ^{b)} 40 ^{c)}

a) Under N₂. b) Under He. c) at 1000 °C.

d) Pang, Y.; Ijadi-Maghsoodi, S.; Barton, T. J., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5671-5675

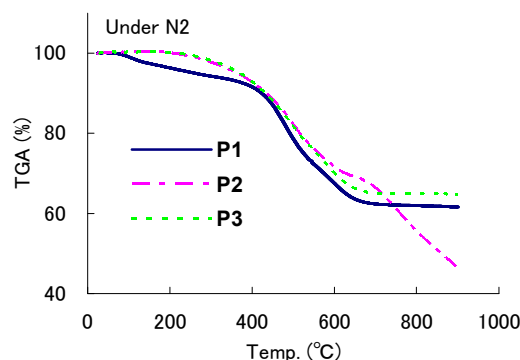


Figure 1. TGA curves of **P1-3** under N₂.

窒素下での **P1** の 5%重量減少温度(Td₅)は 273 °C であった。また、**P2** および **P3** の Td₅ はそれぞれ 357 °C および 365 °C を示し、メチル基の導入により熱安定性が向上した。

3. 参考文献

- 1) 櫻井英樹監修, 有機ケイ素ポリマーの新展開, シーエムシー, 1996, p119.
- 2) Itoh, M.; Mitsuzuka, M.; Iwata, K.; Inoue, K., *Macromolecules*, **1994**, 27, 7917.
- 3) Reddy, P. N.; Hayashi, T.; Tanaka, M.; Itoh, M., *Chem. Lett.*, **2000**, 254.
- 4) Kawakami, T.; Toyoda, E.; Ishikawa, M., *Organometallics*, **1992**, 11, 2708.
- 5) Pikies, J.; Wojnowski, W. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 317.