ポリ(ジメチルシロキシ-メチレンジフェニルエーテル)共重合体の生成と熱分解†

(昭和 40 年 5 月 31 日 受理)

西崎 俊一郎・不可三 晃*

p,p'-ビスクロルメチルジフェニルエーテルとジメチルジクロルシランのグリニャール反応生成物を加水分解, シロキサン縮合平衡化を行なって, $[-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_x(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_y]_n$ 型の共重合体をえた。IR スペクトルでは, 839 cm^{-1} に特有なバンド, また $1030\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収位置がシロキサン含量によってシフトすることを示した。 y/x 比が 1.0, 2.6, 4.6 の重合体 I, II, III の窒素中の熱天秤では 350°C 以上で分解がはげしく起りシロキサン含量の高いものほど主分解の温度が低い。 350°C 定温熱分解でも, I, II, III の順に分解速度が大きいことがわかった。I の熱分解の活性化エネルギーは, 49.5 kcal/mol であった。II, III の熱分解留出物のなかには, ジフェニルエーテル誘導体のほかに, 環状トリシロキサンも含まれていた。

1 緒 言

シルアリーレンを主鎖にもつ重合体は熱安定性が大きいことから注目され¹⁾, すでに多くの重合体が合成されている。とくにシルフェニレン結合を主鎖にもつ重合体の熱安定性については詳細に研究され, 450°C 以上でケイ素-フェニレン結合が切断すると報告されている²⁾。

ケイ素原子間を *p,p'*-ジメチレンジフェニルエーテルで連結したポリマーは, いまだ明らかにされていない。著者は, グリニャール反応を用いてジメチルシロキサン単位と, ジメチレンジフェニルエーテル単位からなる共重合体の合成を試みた。本報告では, 合成条件, 重合体の構造, 熱分解などを IR スペクトル, 熱天秤で検討し, この新しい重合体について, 二の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 原料モノマー

p,p'-ビス(クロルメチル)ジフェニルエーテル (CMDPO): 富田³⁾の方法に従い合成した。石油エーテル-酢酸メチル (1:1) より再結晶した。mp 63°C (文献値 63°C)。

ジメチルジクロルシラン $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: 信越化学製のものを精留した。bp 70°C (文献値 70°C)。

2.2 共重合縮合

カキマゼ機, 温度計, 滴下漏斗, 還流冷却器をつけた四つ口フラスコに所定量のマグネシウム片を入れ, 窒素ガスで置換したのち, 少量の CMDPO のテトラヒドロフラン溶液, ついでヨウ素の一片を加えて反応を開始した。これに所定量の CMDPO と $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ をテトラヒドロフランに溶かした溶液 70 ml をゆっくりと液温が 40°C に保たれるていどに滴下する。¹ 滴下終了後 $50\sim 52^\circ\text{C}$ で約 10 時間加熱した。粘稠になった内容物に 30 ml のテトラヒドロフランを加えて, 沈殿をろ過し, ろ液を氷水中に

注ぎ, クロルシランを加水分解する。エーテルで抽出し, 十分に水洗し, エーテルを除去して加水分解生成物をえた。

この加水分解生成物に水酸化カリウム 0.01% (重量) 添加し, 窒素気流中 $180\sim 200^\circ\text{C}$ で約 15 時間処理した。生成物はベンゼンに溶かし, 十分に水洗して水酸化カリウムを除き, ベンゼンを完全に留去して重合体をえた。還元粘度は 0.5% トルエン溶液, 25°C で測定した。重合体のケイ素の分析は野桜⁴⁾の湿式酸化法によった。

2.3 重合体の赤外吸収スペクトル

重合体におけるシロキサン単位とジメチレンジフェニルエーテル単位の組成比を知るために, ジメチルシロキサンにあらわれるメチル基の特性吸収帯⁵⁾ 1256 cm^{-1} と, ジフェニルエーテルにあらわれるフェニル核の特性吸収帯 1603 cm^{-1} におけるピークの積分強度比を比較した。

検量線はモデル化合物としてヘキサメチルシクロトリシロキサン $([(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3)$ bp $133\sim 135^\circ\text{C}$, mp 64°C , 文献値 bp 134°C , mp 64°C と *p,p'*-ビス(クロルメチル)ジフェニルエーテル (CMDPO) をえらび, 種々のモル比に混合し, 四塩化炭素溶液で, 固定セル (0.1 mm 厚さ) を用いて, 島津 AR-275 型赤外分光器により測定した。積分強度比 (D_{1256}/D_{1603}) の求め方は倉谷⁶⁾の方法によった。えられた検量線を図 1 に示した。重合体も四塩化炭素溶液で測定して, 同様に積分強度比を求め, 図 1 の検量

図 1 IR 吸収度比検量線

† 本報を「芳香族を含む重合体の合成的研究(第 4 報)」とする。前報は, 日化 86, 744 (1965)

* Shun-ichiro NISHIZAKI, Akira FUKAMI 三菱電機株式会社中央研究所: 尼崎市南清水中野.

- 1) H. Mark, *Makromol. Chem.* 35 A, 58 (1960); S. M. Atlas, H. F. Mark, *Angew. Chem.* 72, 249 (1960).
- 2) 和田, 石坂, 岩松, 川角, 工化 66, 631 (1963).
- 3) 富田, 高橋, 薬学誌 73, 760 (1953).

4) 野桜, 此常, 繊維科学研究所年報 10, 78 (1952).

5) N. Wright, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 803 (1947).

6) 倉谷, 中牟田, 日化 73, 576 (1952).

表1 CMDPO およびジメチルジクロロシランの重縮合の反応条件および生成物の性質

実験番号	グリニャール反応			加水分解物の縮合条件 ^{a)}		生成物の性質				
	CMDPO (g) ($\times 10^2$ mol)	Mg (g) ($\times 10^2$ atom)	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (g)($\times 10^2$ mol)	温度 (°C)	時間 (hr)	外 観	収 量 (g)	還元粘度 ^{b)}	Me/Ph ^{c)} モル比	Si% 計算値 ^{d)} 実測値
I	5.34 (2)	0.973 (4)	5.16 (4)	180~200	15	茶褐色, アメ状	4.2	0.55	2.02	17.19 16.55
II	4.01(1.5)	0.730 (3)	7.74 (6)	"	"	茶色, 粘稠油状	4.8	0.58	3.55	22.48 21.85
III	2.67 (1)	0.486 (2)	7.74 (6)	"	"	茶色, 粘稠油状	4.0	0.44	5.63	26.45 25.74

a) 0.01% KOH 触媒添加, N₂ 中

b) 0.5% トルエン, 25°C 測定

c) IR スペクトル 1256 cm⁻¹ と 1603 cm⁻¹ 吸光度比 (積分強度) より求めたもの。

d) IR よりの Me/Ph モル比にもとづき, 生成重合体を (1) 式なるものとして計算した。

線よりメチル基/フェニル基の組成比を求めた。

2.4 重合体の熱分解

島津 TB-10 型自記熱天秤装置を用い, 室温より 600°C まで, 毎分 3°C の昇温速度で熱分解した。試料は重合体 I, II, III および比較のために, ジメチルポリシロキサン (粘度 787 センチポイズ, 25°C, 信越化学製) を用い, 白金皿に 100 mg を精秤した。雰囲気は系をあらかじめ真空にし窒素で置換したのち窒素ガス気流 (毎分 12~13 ml) を流した。

一定温度における熱分解重量減少速度は, TB-10 型装置の温度検出熱電対を自動定温制御回路にとりつけて, 300~400°C の範囲で, $\pm 1^\circ\text{C}$ の定温に保って測定した。所定温度の 15°C 以下までは 7~5°C/min, その後 3°C/min の昇温速度で, 約 60 分で所定温度に達した。

熱分解生成物は重合体 0.25 g を白金ボートに入れ, 石英管中で窒素ガス気流中 (12~13 ml/min) で, 350°C 30 分, 400°C 3 時間加熱して, 室温で凝集する生成物は石英管出口で捕集し, さらに Dry-Ice トラップ中の四塩化炭素に bubble させて捕集した。四塩化炭素溶液は乾固して, 重合体 II, III では少量の結晶性物質をえた。

3 結果と考察

3.1 重合体の生成

あらかじめ CMDPO のグリニャール試薬とジメチルジクロロシランの反応により, *p*, *p'*-ビス(クロルジメチルシリルメチル)ジフェニルエーテルを得ることを試みたが, 高沸点のため分離精製することができなかった。グリニャール反応物をそのまま加水分解したのち, 水酸化カリウム触媒でシロキサン縮合平衡化を行ない, 種々の組成比の重合体をえた。その反応条件, 生成物の性質を表1に示した。

生成重合体の IR スペクトルの特性吸収帯は, ジメチルシロキシ単位によるものとして, 2960, 2900, 1408, 1256, 1080~1030, 800 cm⁻¹ に, メチレンジフェニルエーテル単位によるものとして 3030, 1600, 1500, 1239, 1170, 839 cm⁻¹ にあらわれている。

1100~1000 cm⁻¹ 領域は図2に示したように, シロキサン伸縮振動にもとづく吸収帯のピーク位置が, 各重合体 I, II, III によって少しずつシフトしている。Wright ら⁵⁾によれば, 直鎖状ジメチルシロキサンの $\nu_{\text{Si-O}}$ は表2のようにシロキサン鎖が長くなるにつれて2つのピークが, 低波数側および高波数側へそれぞれシフトすることが知られている。この関係に従えば, 重合体 I, II, III の順に *p*, *p'*-ジメチレンジフェニルエーテル間のシロキサン鎖は大きくなっていることが明らかである。前報⁷⁾で, poly CMDPO,

図2 重合体の IR スペクトル

重合体 I, II, III, およびジメチルポリシロキサン (---)

表2 直鎖状ジメチルポリシロキサンの Si-O 特性吸収帯⁵⁾

シロキサン	$\nu_{\text{Si-O}}$ (cm ⁻¹)
ジシロキサン	1055
トリシロキサン	1076, 1046
テトラシロキサン	1080, 1038
ペンタシロキサン	1086, 1033
ヘキサシロキサン	1088, 1030
ヘプタシロキサン	1092, 1027
オクタシロキサン	1093, 1024

すなわち $\left\{ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right\}_n$ の重合体では, *p*-フェニレンの C-H 面外変角振動が 831 cm⁻¹ に特性的にあらわれることを指摘したが, 図2に示したように I, II, III では 831 cm⁻¹ に吸収は存在せず, 839 cm⁻¹ に特有のバンドが存在する。これは $-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{SiMe}_2 -$ 中の *p*-フェニレンの 2H 変角振動によるものと考えられる。

IR スペクトルより求めた重合体中のメチル基/フェニル基のモル比は I, II, III では 2.02, 3.55, 5.63 であるが, この値を用いてこれら重合体の構造を式(1)と仮定したときのケイ素計算

値は, かなり実測値に近いことを認めた(表1)。この計算値より求めた y/x の比は I, II, III ではそれぞれ約 1.0, 2.6, 4.6 となる。

3.2 重合体の熱分解

重合体 I, II, III およびジメチルポリシロキサンの窒素中での熱天秤曲線は図3に示した。重量減少が約 10% 付近から, 分解

7) 西崎, 栗栖, 工化 68, 249 (1965)。

図3 重合体の熱天秤曲線

N_2 気流中, $\Delta T: 3^\circ C/min$
 ---: 重合体 I, - · - · -: 重合体 II, · · · · ·: 重合体 III,
 —: ジメチルポリシロキサン

がはげしくなり, その減少の最大速度は $2.0 \sim 4.0\%/min$ の範囲にある。 10% 重量減少および最大速度になる温度は重合体により異なり, 表3に示した。おもな分解が行なわれる温度はジメチルポリシロキサンがもっとも低く, III, II, Iの順に高くなり, Iとジメチルポリシロキサンでは約 $55^\circ C$ も差がある。

一定温度 $350^\circ C$ での熱分解では, 図4に示したように初期加熱減量分率 x と加熱時間 t (分) の間には (2) 式の関係がある。

$$2.303 \log \frac{1}{1-x} = kt \quad (2)$$

しかし, 重合体IIIではこの見かけの1次反応が適用できる範囲

表3 重合体の熱分解温度 (窒素気流中熱天秤)

	重量 10% 減少温度 ($^\circ C$)	最大分解速度温度 ($^\circ C$)
重合体 I	385	435
〃 II	370	418
〃 III	366	405
ジメチルポリシロキサン	346	380

図4 重合体の加熱減量

$350^\circ C$, 窒素中

図5 $\log k$ と $1/T$ の関係

はごく初期に限られる。表4 重合体 I, II, III の $350^\circ C$, 窒素中での熱分解速度定数は表4のように, シロキシ単位の多いものほど大きい。

重合体 I を窒素中 $340 \sim 365^\circ C$ の定温で加熱したときの熱分解の速度定数は表5のようになった。この速度定数を $1/T$ に対しプロットすると図5のように直線が得られ,

これから求めた見かけの活性化エネルギーは 49.5 kcal/mol であった。

熱分解生成物は I, II, III いずれの場合も, 室温トラップに茶褐色の油状物少量が捕集され, IR スペクトルによると $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ にシロキサンに特有な幅広い吸収帯および $1249, 1600, 1500 \text{ cm}^{-1}$ にジフェニルエーテルにもとづく吸収帯が存在している。さらに Dry-Ice トラップからは, II, III の場合には白色結晶性物質が少量えられた。このものは $mp \ 61 \sim 62^\circ C$ でシロキサンにもとづく吸収は 1020 cm^{-1} にシャープに強く, また 1080 cm^{-1} 付近にごく弱くあらわれているが, 前者は環状三量体, 後者は環状四量体の ν_{Si-O} に帰属される⁵⁾。これら熱分解生成物中にはシクロトリシロキサンなどが含まれていることがわかる。

(昭和40年4月3日, 日本化学会第18年会講演)