耐熱性高分子“MSP”の製造法の研究開発

伊 藤 正 義*

Research and Development of the Preparation Method of Thermally Stable Polymer “MSP”

Masayoshi Itoh*

A new highly heat-resistant polymer containing silicon, poly[(phenylsilylene)ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] (MSP), was prepared by dehydrogenative coupling polymerization between phenylsilane and 1,3-diethynylbenzene in the presence of magnesia and other base catalysts. The research and development of preparation process of MSP are described, and the preparation flow chart in a bench test using a magnesia catalyst are shown. The properties and some applications of MSP are also reported.

Key words: Poly[(phenylsilylene)ethynylene-1,3-phenyleneethynylene], Silicon containing polymer, Heat-resistant, Dehydrogenative coupling polymerization, Phenylsilane, Diethynylbenzene, Bench test, Magnesia, Solid base catalyst

はじめに

金属は耐熱性があり、高強度で靱性を有するが重い。セラミックスやガラスも耐熱性にすぐれ、比重も2-3と金属よりは軽量であるが、加工性と靱性に劣る。当社は従来のポリイミドなどのエンブラの耐熱領域を越える易加工性の軽量材料の開発に着手し、本樹脂(MSP)を見いだすに至った。MSPは開発段階にあり、後述するベンチスケールにてサンプル製造が行われ、用途開発が進められている段階のものである。

ここでははじめに(1)MSPの特徴、すなわち物性、その材料化および利用の可能性について概要を述べ、その後で本特集の企画が意図する(2)MSPの製造法の開発経緯、について記述していくこととする。実験室でのガラスフラスコを用いた合成からベンチスケール(反応器容量0.5-1 m³)での製造に至るまでに生じた問題、およびその解決策について触れる。

1. ポリ[(フェニルシリレン)エチニレン-1,3-フェニレンエチニレン](≡MSP)

MSPは、筆者らが後述する方法によって偶然見いだした下記の構造を有するもので、分子内にSi-H結合とC≡C結合を有するのが特徴である。軽量で易加工性の新規な熱硬化性樹脂として、最近国内外での物質特許が成立した¹⁾(式(1))。

1.1. 物 性

分子量が2000以上のものは非晶質の淡黄色固体で、ガラス転移温度が約50℃である(2000以下のものは淡黄色液体)。ベンゼン、トルエン、THF、NMPなどの溶媒に易溶で、熔融成型が可能(成型温度90-150℃)な熱硬化性樹脂(硬化温度150-210℃)である。硬化物は硬いが脆い。

不活性ガス中でのTd₅(5%重量減少温度)は860℃、1000℃での重量減少は6%と少なく、ポリイミド(Kapton; DuPont)を越える熱安定性を有する(図1)。

* 三井化学(株)機能性材料研究開発センター有機機能材料研究所

* Organic Performance Materials Laboratory, Mitsui Chemicals, Inc. ()

Fig. 1 TGA and DTA traces of MSP and polyimide (Kapton) under argon (—) and air (.....).

500 °C までは分解物の生成は認められず、200 から 500 °C 近くまでは比重も 1.14 で一定である。500 °C で熱処理したものの酸素指数(燃焼し続けるのに必要な最低の酸素濃度)は 54 で、空気中では燃えない。絶縁体($3 \times 10^{14} \Omega^{-1} \text{cm}$)である。

耐熱性発現機構については現在下記のように考えている。図 2 に種々のポリマーの不活性ガスおよび空気中における T_d を示す。図 2 は Si-H と C≡C の両結合が耐熱性発現に不可欠であることを示している。高分解能固体 NMR を用いた熱硬化物の構造解析および計算化学による考察により、1) Si-H と C≡C とのヒドロシリル化反応、および 2) C≡C と PhC≡C の Diels-Alder 反応、による分子間架橋反応によって耐熱構造が形成されると結論した(図 3)²⁾。

1.2. 材料化とその利用の可能性

図 4 に示すように樹脂の特性を利用した材料開発を行っている³⁾。

1) 複合材料(図 5)

易成型性で、強化材との接着性にすぐれる。付加反応により硬化が進行するため硬化時の副生成物がない。また無溶剤で複合化ができるなどの従来のポリイミド系に比べ加工上の利点は大きい。MSP をマトリックスに、炭素、炭化ケイ素あるいはガラス繊維を強化材とした FRP(繊維強化プラスチック)は、400 °C においても力学特性に変化はなく、高温での利用が可能である(図 6。付加型ポリイミド(PMR-15)では 300 °C が使用限界)。耐放射線性にもすぐれ、実用レベルの線量(100 MGy)の電子線照射によっても特性に変化は認められない。現在、航空宇宙用の超耐熱材料(1. 地球への帰還衛星の外壁用

Fig. 2 T_d (temperature of 5% weight loss) of some polymers under argon and air.

Fig. 3 Thermosetting mechanism of MSP. (a) The hydrosilylation reaction between Si-H and C≡C, and (b) the Diels-Alder reaction between Ph-C≡C and C≡C.

アブレーション材、2. ロケット噴射装置のノズル材)としての検討が始められている。

2) 炭素材料⁴⁾

Fig.4 Properties and applications of MSP.

Fig.5 Fiber-reinforced plastics (FRP) using MSP as a matrix resin.

Fig.6 Heat-resistant property of the FRP.
(MSP-Carbon fiber; Curing temperature, 400 °C and 600 °C)

不活性ガス中 1000 °C 以上で熱処理したものは分散した炭化ケイ素粒子を 17 wt% 含む比重 1.6 のガラス状炭素である。焼成物のラマンスペクトルより、グラファイト (1580 cm⁻¹) の他に非晶部に由来する強い吸収 (1360 cm⁻¹) も認められる。通常の有機物から焼成して得られる炭素よりも非晶部の吸収比率が大きく、難黒鉛化性の強い炭素構造が形成されることがわかっている。高純度であり、エレクトロニクス分野での利用が期待されている。

この他、従来のポリイミドの耐熱領域を越える新しい電子材料用樹脂として、また既存樹脂の改質剤(耐熱性向上)としての利用が検討されている。

2. 製造法の開発

2.1. 基本となる合成反応

本研究を開始する以前に、筆者らは半導体ガスであるモノシラン (SiH₄) の誘導体開発を目的に、モノシランとアセチレンとの気相付加反応を種々の金属酸化物を触媒に用いて検討した。多くの酸化物がヒドロシリル化反応によってビニルシランを与えたのに対し、固体塩基であるマグネシア (MgO) は脱水素反応によって選択的にエチニルシランを与えた (式 (2))⁵⁾。この反応を応用してモノマーに液体で取り扱いが容易、かつ試薬として入手が可能であったフェニルシランとエチニルベンゼン (以下 EB と略) の反応を試みた。期待どおりに脱水素縮合反応が選択的に進行した (式 (3))⁶⁾。さらに官能基を 2 個有するものを使用することでポリマーが合成できることが予想され、事実 MSP が得られた (式 (4))^{7,8)}。上述したように TG-DTA よりこのものが高い熱安定性を有することが確認され、以後この高分子に注力することとなった。

図 7 に示すように MSP の合成には、脱水素重縮合法以外にグリニャール法などの方法も採用できるが^{8,9)}、工程が煩雑であり経済的でないとの判断から我々は脱水素重縮合ルートを採用している。Si-H 結合と HC≡C 結合の脱水素縮合反応は図 8 に示すように以前から知られて

Fig. 7 Various preparation methods of MSP using chlorosilanes.

Fig. 8 Dehydrogenative coupling reactions between hydrosilanes and alkynes in the presence of transition metal compounds.

いる。しかし遷移金属錯体触媒では副反応のヒドロシリル化反応も進行し選択性に乏しい¹⁰⁾。Liu らは CuCl-アミン系触媒を使用しこの脱水素反応が選択的に進行すると報告しているが¹¹⁾、合成物中のアミンの分離が困難なため、空気中では残存するアミンが触媒となり吸湿して加水分解反応を引き起こす(シロキサン結合が生成、 $2\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOSi} + 2\text{H}_2$)¹⁾。これに対しマグネシア触媒は脱水素反応に対する選択性が高いばかりでなく(表 1)、固体のため過等により反応後容易に生成物からの分離ができる。

マグネシア以外の固体触媒についても検討したが、シリカアルミナなどの固体酸では反応が進行しなかった(表 2)。マグネシア表面の塩基点に関与した図 9 に示すような反応機構を推定しているが、マグネシア表面とヒドロシランとの相互作用に関する報告例はなく、正確なところは不明である。

2.2. ベンチ試験(g から kg へ)

材料開発には、サンプル製造が不可欠である。内容積 100 ml のガラスフラスコを用いた実験(1 バッチでの合成量約 10 g)の結果をもとに、内容積 10 L(1 バッチでの合成量約 300 g)の実験を繰り返し、合成の物質収支を確認す

Table 1 Reaction of hydrosilanes with monosubstituted alkynes in the presence of a metal oxide^a.

Expt no.	Reaction condition					Conversion PhSiH ₃ (%)	Product yield ^c		
	Silane (mmol)	Alkyne (mmol)	Catalyst ^b (g)	Temp. (°C)	Time (h)		Mono-	Di-	Tri- (%)
1	PhSiH ₃ (9.7)	1-hexyne (9.6)	MgO (0.5)	r.t. ^d	4	34	26	5	0
2	Ph ₂ SiH ₂ (12.0)	1-hexyne (11.2)	MgO (0.5)	r.t.	4	62	52	0	—
3	PhSiH ₃ (5.3)	1-hexyne (13.7)	MgO (1.0)	r.t.	4	97	29	50	0
4	PhSiH ₃ (5.2)	EB ^e (12.3)	MgO (1.0)	80	4	88	43	24	10
5	PhSiH ₃ (9.7)	1-hexyne (9.9)	CaO (0.5)	50	3	10	9	1	0
6	PhSiH ₃ (9.5)	1-hexyne (9.6)	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.5)	r.t.	4	0	0	0	0

^a 10 ml of n-pentane was used as solvent. ^b MgO and CaO were obtained by calcining Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ in a vacuum at 500 °C for 2 h, respectively. SiO₂-Al₂O₃ was treated at 500°C. Specific surface area: MgO 323 m²/g, CaO 34 m²/g, SiO₂-Al₂O₃ 350 m²/g. ^c Based on silane. Mono-: monoethynyl silane, Di-: diethynylsilane, Tri-: triethynyl silane. ^d Room temperature. ^e EB: ethynylbenzene.

Table 2 Dehydrogenative coupling polymerizations between phenylsilane and *m*-diethynylbenzene in the presence of metal oxides.

Expt no.	Catalyst ^a (g)	Conversion			Polymer yield (%)	Molecular weight ^c		
		PhSiH ₃ (%)	DEB (%)	Mw		Mn	Mw/Mn	
1	MgO	5.1	88	95	88	2360	890	2.7
2	CaO	5.1	81	75	55	560	470	1.2
3	ZnO	5.1	7	6	0	—	—	—
4	TiO ₂	5.0	0	0	0	—	—	—
5	MgO-SiO ₂	4.0	14	21	6	450	410	1.1
6	MgO-TiO ₂	4.8	58	67	22	630	490	1.3
7	MgO-NaOH	5.1	5	4	2	640	560	1.1
8	MgO / C	6.5	0	8	0	—	—	—
9	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5.0	8	35	—	340	300	1.1
10	MS 13X	6.1	7	36	—	350	350	1.0

^a 20 mmol of phenylsilane, 20 mmol of *m*-diethynylbenzene (DEB) and 40 ml of benzene as a solvent were used. Reactions were carried out in a glass flask at 32 °C for 4 h and then at 80 °C for 2 h. ^b Catalysts were calcined in vacuo at 500 °C for 3 h. ^c Polystyrene equivalents.

Fig.9 Presumed mechanism of dehydrogenative coupling reaction on magnesia surface.

るとともに少量のサンプルを作製しポリマーの物性評価を行った。さらに必要な実験を重ねそれらの結果をもとにベンチ試験レベルにスケールアップすることを計画した。いくつかの問題を解決しながら現在は内容積 750 L の SUS 製反応釜にてサンプル製造(1 バッチでの製造量 60 kg)を行っている。

表 3 に、ベンチ試験に至るまでに生じた課題、およびそれらの解決策をまとめた。また図 10 には現在におけるプロセスフローを示した。特許出願された範囲内であり、これ以外にノウハウ事項があることは言うまでもない。以下、各工程毎に簡単に説明することとする。

1) 原材料

マグネシアは、水酸化マグネシウムを減圧下、約 350

°C で焼成したものが最も活性が高く、それ以下では塩基点が形成されず活性はない。また焼成温度をさらに高くすると焼結が進行し、活性な塩基点が消失するため活性は低下する(図 11)。はじめ焼成に 20 ml のガラス容器を使用していたものを、1 L、10 L へと大きくし、現在は 50 L のロータリーキルン(回転式焼成炉)を用い、室素中で焼成している。微粉化、再現性の問題をキルンの構造、条件の最適化により解決した。原料の水酸化マグネシウムの種類によって活性が異なることは言うまでもない。

モノマーであるフェニルシラン(PhSiH₃)および *m*-ジエチニルベンゼン(以下 *m*-DEB と略)に含まれる不純物量によって触媒活性が大きく変動した。これは固体表面上での反応のためであるが、被毒物質の追及およびモノマーの純度管理によって克服した。

2) 重合工程

この工程における問題は比較的少なかった。反応が比較的穏やかな条件で進行すること、また反応熱は小さく(数 kcal/mol)反応のコントロールは容易であった。触媒は吸湿すると活性が低下するため原材料の水分管理、反応釜の露点管理は十分に配慮された。また発生する水素に対する安全対策もとられた。

3) 後処理工程

製造プロセスではこの工程が重要となることが多い。ここでは低分子量ポリマー(常温で液体)と高分子量ポリマー(常温で固体)の分離が問題となった。反応終了後、溶媒を留出させ、ある程度濃縮させた反応液を貧溶媒である大量のヘキサン中に注入すると、低分子量のものは溶液中に溶解し、高分子量のは粘稠物として反応容器の底部に析出する。フラスコ実験ではそれぞれを別々に回収し、溶液を減圧下で溶媒留出させることによって液状の低分子量物を、粘稠物を減圧乾燥させることで粉末状の高分子量物を得ていた。この操作は、析出溶媒を大量に使用すること、および粘稠物のとりだしが困難であることからベンチ試験でこのまま実施することは不可能であった。回収方法をいろいろと検討したがなかなか良策は得られなかった。しかし析出溶媒を大きく減少させていくと液が 2 層に分離することに気付いた。界面は明瞭であり、上層溶液からは溶媒を留出させることで低分子量物を、下層溶液からは溶媒を留出後乾燥させるこ

Table 3 Problems and settlements in a bench test of preparation of MSP using a magnesia catalyst.

分類	実験スケール		ベンチ試験	
	ラボ	ベンチ	課題	解決策
(原材料) MgO焼成	焼成容器 20 ml	50 L (ローリーネル)	活性低い	条件最適化
	減圧焼成	窒素中焼成	再現性乏しい 微粉化	銘柄選定 キルンの構造改良
モノマー	精密蒸留 高純度	多段蒸留 低純度	反応性低い	蒸留法の最適化 G C 711m の選定 触媒被毒物質の除去
(重合工程) 反応	反応器 100 ml	750 L (SUS)	分子量低い 水素副生	反応釜乾燥強化 窒素希釈
(後工程) ポリマー回収	ヘキサン中に析出	ヘキサン中に析出	析出ポリマー の回収困難	2 層分離法

Fig. 10 Preparation flow chart of MSP in bench test.

とで高分子量物を得られることがわかった。これは溶媒の削減にもつながり、合理化効果は大きかった¹²⁾。

以上、いくつかについて言及した。スケールアップに伴う課題を解決しつつ、何回かのベンチ試験を繰り返すことで技術確立をしてきた。

Fig. 11 Correlation between relative catalytic reactivity and crystallinity of magnesium hydroxide calcined at various temperature. [$\Delta 2\theta$: half-widths of the X-ray diffraction peaks of ($\blacktriangle$) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($2\theta=37.9^\circ$) and ($\bullet$) MgO ($2\theta=42^\circ$)].

2.3. 高活性新触媒の探索

最近、馬場らが $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹³⁾、また遷移金属触媒である高木らが Yb-イミン錯体¹⁴⁾が Si-H と $\text{C}\equiv\text{C}$ の脱水素縮合に活性を示すことを報告している。

マグネシア触媒の問題は、触媒使用量が多いことである。筆者らもこれを解決すべくさらに高活性触媒の探索を継続してきた。その結果、現在では金属水素化物¹⁵⁾、アルキル金属、金属アミドが高活性であることを見だし、さらに塩基触媒であるバリウムアルコキシド ($\text{Ba}(\text{OR})_2$) がマグネシアの 200 倍(単位重量当たり、モル当

Table 4 Reaction of phenylsilane with ethynylbenzene(EB) in the presence of base catalysts^a.

Expt no.	Reaction condition						Conversion		Product yield ^b				
	PhSiH ₃ (mmol)	EB (mmol)	Catalyst (mmol)	Temp. (°C)	Time (h)		PhSiH ₃ (%)	EB (%)	1	2	3,4,5		
1	53	53	LiAlH ₄	2.7 ^c	120	20	53	56	42	9	3		
2	51	52	Ba(OiPr) ₂	0.29	80	8	75	99	53	30	0		
3	51	50	Ba(OR) ₂ ^d	0.29	40	8	72	99	41	19	0		
4	54	53	LiOiPr	0.34	80	8	58	76	47	15	0		
5	51	52	NaOEt	0.31	80	8	62	85	46	18	1		
6 ^e	5	12	MgO	24.8	80	4	88	--	43	24	0		

^a 10ml of diglyme was used as a solvent. ^b The percent ratio of the product vs. the charged PhSiH₃.

[1: Ph-C≡CSi(Ph)H₂, 2: (Ph-C≡C)₂Si(Ph)H, 3: Ph-CH=CHSi(Ph)H₂, 4: Ph-CH(SiPhH₂)-CH₂Si(Ph)H₂, 5: Ph-C≡CSi(Ph)(CH=CH-Ph)H] ^c 102 mg. ^d Ba[OCH₂(C₂H₅)CH(CH₂)₃CH₃]₂

^e 100mg of MgO and pentane (solvent) were used. (Ph-C≡C)₃SiPh was also produced in 10 % yield.

Table 5 Dehydrogenative coupling polymerizations between phenylsilane and *m*-diethynylbenzene (DEB) in the presence of base catalysts.

Expt no.	Reaction condition						Conversion		Polymer ^a		Molecular weight	
	PhSiH ₃ (mmol)	DEB (mmol)	Catalyst (mmol)	Solvent (ml)	Temp. (°C)	Time (h)	PhSiH ₃ (%)	m-DEB (%)	yield (%)		Mw	Mn
1	55	55	LiAlH ₄	2.6 diglyme	10	120	45	70	36		1430	670
2	39	43	Ba(OiPr) ₂	0.40 diglyme	30	80	87	91	77		2720	1000
3	41	43	Ba(OR) ₂ ^b	0.20 ^c monoglyme	30	75	91	98	92		11610	1680
4	40	40	MgO	174 ^d toluene	56	30-80	100	100	73		5300	2040

^a The adduct (reaction product of PhSiH₃ with DEB [Ph(H)₂Si-C≡C-Ph-C≡CH]) was excluded.

^b Ba[OCH₂(C₂H₅)CH(CH₂)₃CH₃]₂ ^c 79 mg ^d 6.9 g

たりでは 1000 倍以上)の活性を有することを見いだすに至っている¹⁶⁾(表 4, 5)。本触媒は高活性、高選択性であるばかりでなく、均一触媒ながら重合後の触媒残渣の分離が容易なことが特徴である。すなわち触媒がイオン性を有することを利用して種々の吸着剤を探索、最終的には陽イオン交換樹脂が残渣除去に効果があることを見いだした¹⁷⁾。陽イオン交換樹脂は再生が容易にできることも利点である。現在バリウムアルコキシドを用いた合成ルートの開発が進められている。

おわりに

本研究は、従来の架橋性有機ポリマーでは実現が困難であった高密度架橋体を合成したことに特徴がある。その結果としてポリマーとセラミックスの中間材料ができた。軽量で、易加工性であり、靱性の向上により用途範囲は拡大すると期待される。また本研究は新しい耐熱ユ

ニットとして[Si(H)-C≡C]を提案するものである。現在、該ユニットを有する数十種類のポリマーが合成、評価されている⁴⁾。

有機金属化合物の合成では、均一系の金属錯体触媒を用いる場合が多い。ここでの例はいずれもイオン性化合物を触媒に用いている。触媒の入手が容易(安価)、残渣の回収(濾過、イオン交換、吸着等)が容易であることが特徴であり、経済的なプロセスの確立を実現させてくれる。

本研究開発は産業科学技術研究開発制度の一環として、当社が(財)化学技術戦略推進機構を通じ、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。

(平成 11 年 2 月 5 日受理)

文 献

- 1) (a) 三塚雅彦, 伊藤正義, 内海哲良, 岩田健二, 小林峰生, 特許第 2766868 号; (b) M. Itoh, M. Mitsuzuka, K. Inoue, T. Utsumi, *USP*, 5420238
- 2) S. Kuroki, K. Okita, T. Kakigano, J. Ishikawa, M. Itoh, *Macromolecules*, **31**, 2804 (1998)
- 3) M. Itoh, K. Inoue, K. Iwata, J. Ishikawa, Y. Takenaka, *Adv. Mater.*, **9**, 1187 (1997)
- 4) M. Narisawa, H. Takao, J. Hoshino, K. Okamura, M. Itoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 812 (1996)
- 5) 三塚雅彦, 内海哲良, 伊藤正義, 岩田健二, 小林峰生, 特開平 平 5-194541
- 6) (a) M. Itoh, M. Mitsuzuka, T. Utsumi, K. Iwata, *J. Organomet. Chem.*, **476**, C30 (1994); (b) M. Itoh, M. Kobayashi, J. Ishikawa, *Organometallics*, **16**, 3068 (1997)
- 7) M. Itoh, M. Mitsuzuka, K. Iwata, K. Inoue, *Macromolecules*, **27**, 7917 (1994)
- 8) M. Itoh, K. Inoue, K. Iwata, M. Mitsuzuka, T. Kakigano, *Macromolecules*, **30**, 694 (1997)
- 9) Y. Hatanaka, H. Sugita, T. Hiyama, 42th Symposium on Organomet. Chem. Jpn., 1995, p.130
- 10) (a) M.G. Voronkov, N.I. Ushakova, I.I. Tsykhanskaya, V.B. Pukhnarevich, *J. Organomet. Chem.*, **264**, 39 (1984); (b) C.H. Jun, R. H. Crabtree, *ibid.*, **447**, 177 (1993)
- 11) H. Liu, J.F. Harrod, *Can. J. Chem.*, **68**, 1100 (1990)
- 12) 井上浩二, 藤掛史朗, 岩田健二, 石川淳一, 伊藤正義, 特開平 平 10-204181
- 13) 馬場俊秀, 高橋秀貴, 加藤亜貴子, 湯浅裕子, 半田晴久, 小野嘉夫, 触媒, **39**, 531 (1997)
- 14) K. Takaki, M. Kurioka, T. Kamata, K. Takehira, Y. Makioka, Y. Fujiwara, *J. Org. Chem.*, **63**, 9265 (1998)
- 15) J. Ishikawa, K. Inoue, M. Itoh, *J. Organomet. Chem.*, **552**, 303 (1998)
- 16) J. Ishikawa, K. Inoue, K. Iwata, M. Itoh, 34th Symposium on Organomet. Chem. Jpn., 1998, p.62
- 17) 石川淳一, 井上浩二, 岩田健二, 伊藤正義, 特願平 平 10-291058