

種々の末端官能基を有するハイパーブランチポリシロキシシランの合成

○横町 和俊、情野 真、早川 晃鏡、柿本 雅明

要旨 白金触媒存在下、 AB_2 型シロキサンモノマーのヒドロシリル化反応による重合を行い、末端にビニル基を有するハイパーブランチポリシロキシシランを得た。得られたポリマーの定量的な末端官能基変換反応を行い、末端にヒドロキシル基およびエポキシ基を導入した。末端ヒドロキシル基のポリマーの T_g は末端ビニル基に比べ $60\text{ }^\circ\text{C}$ 程高温側に見られ、熱的性質が末端官能基に依存して変化することが分かった。また、末端エポキシ基のポリマーの ^{29}Si NMR スペクトルより分岐度を算出したところ、 0.57 であることが分かった。

1. 緒言

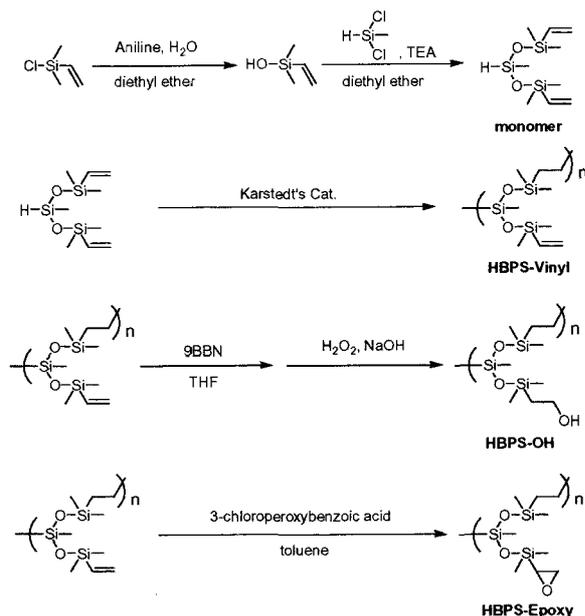
ハイパーブランチポリマーは多数の末端官能基を有する多分岐高分子であり、末端官能基を化学的に修飾することにより、多官能性を利用した機能性材料としての展開が期待されている。一方、シロキサン結合を有するポリマーは、有機物と無機物の両方に親和性を有する材料として知られ、コーティング剤として利用されている。また、無機材料表面の改質に、化学結合を形成できるシランカップラーはさらに強力な表面改質剤として利用されている。

本研究では、ハイパーブランチポリシロキシシランを用いた表面改質に関する研究の一環として、末端にビニル基を有するハイパーブランチポリシロキシシランの合成とその末端官能基変換反応を行い、得られたポリマーの性質および分岐度について明らかにすることを目的とした。

2. 実験

モノマー合成、重合、末端官能基変換は、Scheme 1 に従って行った。ビニルジメチルクロロシランをアニリン存在下、水と反応させることでビニルジメチルシラノールを合成し、続いて得られたビニルジメチルシラノールをトリエチルアミン存在下、ジクロロメチルシランと反応させた。反応終了後、得られた粗生成物を減圧蒸留により精製し、新規な AB_2 型モノマーである 1,1,3,5,5-ペンタメチル-1,5-ジビニルトリシロキサンを収率 45% で得た。

重合は、得られたモノマーを



カールステット錯体存在下、バルク中、室温で15時間攪拌することにより行った。重合終了後、反応物をエーテルに溶解させ、メタノールに投入することにより再沈殿を行い、末端にビニル基を有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS-Vinyl)を収率47%で得た。末端官能基変換は、ビニル基のヒドロホウ素化反応とエポキシ化反応により行った。HBPS-Vinylと9-BBNの反応をTHF中、45℃で15時間攪拌することにより行った後、水酸化ナトリウム存在下、過酸化水素水を加え、0℃で1時間攪拌することにより末端ビニル基のヒドロホウ素化反応を行った。反応終了後、エーテルに溶解させ、アセトニトリル中に投入することによって再沈殿を行い、末端にヒドロキシル基を有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS-OH)を収率37%で得た。HBPS-Vinylと3-クロロ過安息香酸の反応をトルエン中で48時間攪拌することにより行い、末端にエポキシ基を有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS-Epoxy)を収率73%で得た。

3. 結果と考察

得られたモノマーおよびポリマーの構造を明らかにするために、 ^1H NMR測定を行った。モノマーの ^1H NMRスペクトルでは、6.0 ppm付近にビニル基に由来するシグナル、4.7 ppm付近にシリルヒドリド基に由来するシグナル、0 ppm付近にメチル基に由来するシグナルが見られ、目的としたモノマーが得られたことが分かった。

それぞれのポリマーの ^1H NMRスペクトルをFigure 1に示した。HBPS-Vinylの ^1H NMRスペクトルでは、0.4 ppm付近にヒドロシリル化反応の β 付加体のメチレンに由来するシグナル、1.0 ppm付近に α 付加体のメチルに由来するシグナルが見られた。このことから本重合反応では β 付加反応のみならず、 α 付加反応も伴って重合が進行したことが分かった。 ^1H NMRスペクトルの積分強度比から β 付加体と α 付加体の存在比を計算した結果、それぞれ64:36であることが分かった。

HBPS-OHの ^1H NMRスペクトルでは、ビニル基に由来する6 ppm付近のシグナルが完全に消失し、新たに β 位にヒドロキシル基が導入されたことにより出現したメチレンのシグナルが3.7 ppmに見られた。HBPS-Epoxyの ^1H NMRスペクトルではビニル基のシグナルは消失し、新たにエポキシ基由来の3本のシグナルが2-3 ppmに見られた。これらのことから、末端官能基変換反応が定量的に進行したことが分かった。

得られたポリマーの分子量はTHFを溶出溶媒として用いたポリスチレン換算によるGPC測定により算出された。それぞれのポリマーの分子量をTable 1に示した。いずれ

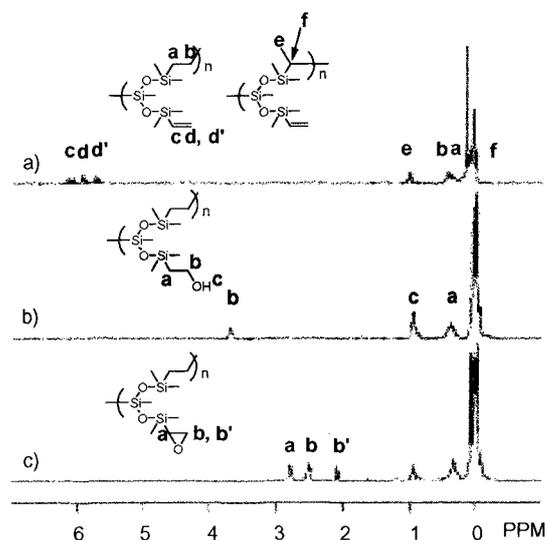


Figure 1. ^1H NMR spectra of hyperbranched poly(siloxysilanes); a) HBPS-Vinyl, b) HBPS-OH, c) HBPS-Epoxy.

のポリマーも対称性のよい単峰性のクロマトグラムを示したことから、重合および末端官能基変換反応中に副反応が起こっていないことが示唆された。HBPS-Vinyl の数平均分子量(M_n)は 5400、分子量分布は 1.49 であった。HBPS-OH の M_n は 8600 であり HBPS-Vinyl に比べて高い値を示した。これは、再沈殿の際に低分子量体が除去されたためだと考えられる。

得られたポリマーの熱的性質に関する知見を得るために熱重量分析(TGA)、示差走査熱量分析(DSC)測定を行った。得られた TGA 曲線を Figure 2、DSC 曲線を Figure 3 に示した。また、これらの曲線から得られた 10 %重量減少温度(T_{10})とガラス転移点(T_g)を Table 2 に示した。TGA 測定により、HBPS-OH は HBPS-Vinyl と比べて熱安定性が低く、 T_{10} は 361°C であることが分かった。DSC 測定により、それぞれのポリマーの T_g を測定したところ、HBPS-OH の T_g は -36 °C であり、HBPS-Vinyl の T_g よりも 60 °C 程高温側にシフトした。これは、HBPS-OH の末端のヒドロキシル基間の水素結合により、分子運動が抑制されたためだと考えられる。

Table 1. Molecular weights of hyperbranched poly(siloxysilanes).

Polymer	M_n^a	M_w^a	M_w/M_n^a
HBPS-Vinyl	5400	8100	1.49
HBPS-OH	8600	14800	1.72
HBPS-Epoxy	5500	8800	1.59

^aDetermined by GPC with Polystyrene standard.

Table 2. Thermal properties of hyperbranched poly(siloxysilanes).

Polymer	T_{10}^a	T_g^b
HBPS-Vinyl	361	-97
HBPS-OH	440	-36
HBPS-Epoxy	499	-81

^aDetermined by TGA at heating rate of 10 °C/min under N_2 .

^bDetermined by DSC with heating rate of 10 °C/min on the second scan.

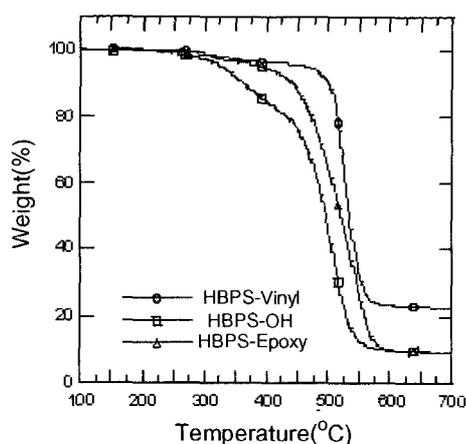


Figure 2. TGA curves of hyperbranched poly(siloxysilanes).

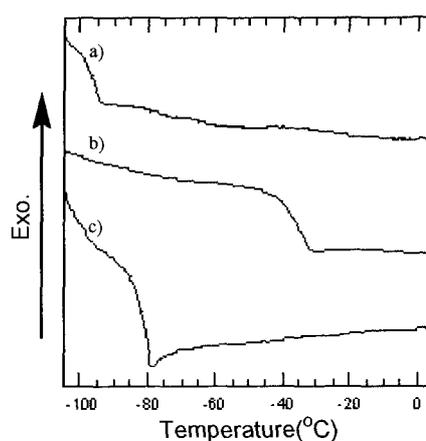


Figure 3. DSC curves of hyperbranched poly(siloxysilanes) on second scan; (a) HBPS-Vinyl, (b) HBPS-OH, (c) HBPS-Epoxy.

得られたポリマーの各種有機溶媒に対する定性的な溶解性試験を行い、その結果を Table 3 に示した。HBPS-Vinyl と HBPS-Epoxy は、ヘキサンのような非極性溶媒には良い溶解性を示したが、メタノールのような極性溶媒には溶解しなかった。一方、HBPS-OH は他のポリマーとは異なり、ヘキサンには溶解性を示さなかったが、メタノールのような極性溶媒には、可溶であった。このように、末端官能基によって溶解性が変化することが分かった。

Table 3. Solubility of hyperbranched poly(siloxysilanes).

Polymer	Hexane	Toluene	Et ₂ O	CHCl ₃	EtOAc	THF	Acetone	MeOH
HBPS-Vinyl	++	++	++	++	++	++	-	-
HBPS-OH	-	+	++	++	++	++	++	++
HBPS-Epoxy	++	++	++	++	++	++	++	-

++: soluble, +: partially soluble, -: insoluble.

得られたポリマーの分岐度 (DB)を計算するために、それぞれ HBPS-Epoxy の末端構造、直鎖構造、分岐構造に相当するモデル化合物の合成を行い、²⁹Si NMR 測定を行った。それぞれのモデル化合物と HBPS-Epoxy の ²⁹Si NMR スペクトルを Figure 4 に示した。モデル化合物のスペクトルから、-19 ppm 付近の 2 本のシグナルは末端構造、-20 ppm 付近の 2 本のシグナルは直鎖構造、-21.5 ppm 付近のシグナルは分岐構造に由来するシグナルであると分かった。それぞれのシグナルの積分強度比からそれぞれのユニットの存在比を算出した。Frey の式 (Scheme 2)に、算出されたユニットの存在比を導入することにより、DB が 0.57 であることが分かった。

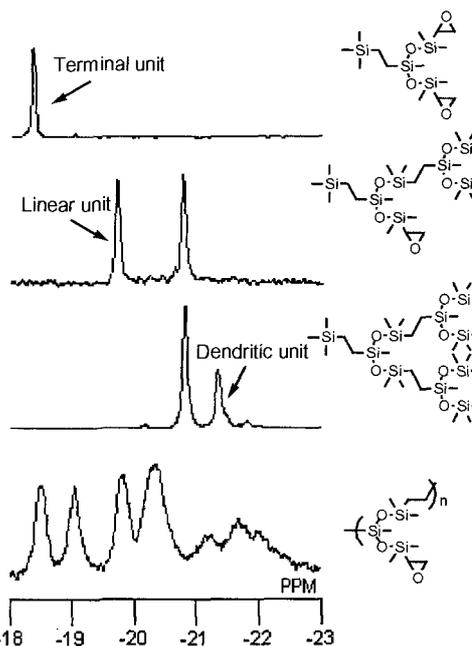


Figure 4. ²⁹Si NMR spectra of HBPS-Epoxy and model compounds.

$$DB = \frac{2D}{2D + L} \quad \begin{array}{l} D: \text{number of dendritic units} \\ L: \text{number of linear units} \end{array}$$

Scheme 2.

4. 結論

新規な AB₂ モノマーの重合を行い、末端に多数のビニル基を有するハイパーブランチポリシロキシシラン(HBPS-Vinyl)を得た。HBPS-Vinyl の定量的な末端官能基変換反応を行い、HBPS-OH、HBPS-Epoxy を得た。得られたポリマーの熱的性質および溶解性は末端官能基に依存して変化することが分かった。HBPS-Epoxy の ²⁹Si NMR スペクトルから分岐度を算出したところ、分岐度は 0.57 であることが分かった。

5. 参考文献

- 1) Miravet, J. F.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3461.
- 2) Gong, C.; Miravet, J. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. Part A*, **1999**, *37*, 3193.
- 3) Gong, C.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. Part A*, **2000**, *38*, 2970.
- 4) Oishi, M.; Minakawa, M.; Imae, I.; Kawakami, Y. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4938.