

耐 熱 性 高 分 子 材 料

On the Thermally Stable Polymers as Industrial Material

—ポリベンズイミダゾールを中心として—

—Polybenz Imidazole—

中 島 利 誠*・後 藤 信 行*

Toshinari NAKAJIMA and Nobuyuki GOTOH

ここで耐熱性高分子材料とは少なくとも空气中で 350°C まで、不活性気体中では 500°C 付近までその強度と、構造を保ち得るものをいう。高分子の化学構造と、その熱および酸化に対する安定性との相関関係についての紹介記事は少ないので、この点に触れると共に、Marvel が 1961 年に合成に成功して以来、急速に発達しつつあるポリベンズイミダゾール系の高分子について、その構造と耐熱性に関する知見を述べる。

1. 緒 言

有機化合物、無機化合物を含めて巨大分子より成る工業材料の特徴は、その機械的な強さと形態の安定性であるが、有機高分子材料はその数々の長所にもかかわらず耐熱性の悪いことが本質的な最大の短所である。従来、使用されているプラスチック材料の耐熱温度および熱変形温度をあげると第 1 表のごとくになるが、ケイ素樹脂、フッ素樹脂を除いては 200°C 以上で連続使用できるものはない。第 2 表に最近開発された代表的な高分子材料 10 種を示したが、その中の 9 種までが、いずれも芳香族環を含んでいるのを見ても、耐熱性の向上が如何に重要視されているかがわかるであろう。

第 1 表 従来の高分子材料の耐熱性^{a)}

	耐熱温度 °C(連続)	変形温度 °C
フェノール樹脂(石棉基材)	177~232	143~177
フェノール樹脂注型品(基材なし)	71	74~80
フェノール・フルフラール樹脂	149	115~166
尿素樹脂(α-セルロース基材)	77	132~138
メラミン樹脂(α-セルロース基材)	99	204
ケイ素樹脂(ガラス繊維基材)	249	>300
ポリ酢酸ビニル	—	38
塩化ビニリデン重合体	71~93	54~65
ポリビニルホルマール	—	71~77
ポリビニルカルバゾール	—	99~149
ポリメタクリル酸メチル(注型品)	60~93	66~99
ポリスチレン	66~96	71~99
スチレン・ブタジエン共重合体	38~77	43~99
ポリエチレン	100	42(66 psi)
ポリテトラフルオロエチレン	260	132(66 psi)
ポリ塩化ビニル(硬質)	54~71	60~80
酢酸繊維素	66~104	49~99
セルロイド	60	60~71
ナイロン(射出成型品)	149	182(66 psi)

高分子の耐熱性というとき、その意味する内容は 3 種に大別される。すなわち 100°C 以上で使用できるという広い意味での耐熱性、またははっきりと不活性ガス中では

500°C 以上、空気中では 350°C 以上で長時間使用できることを目的としている場合、ならびに宇宙ロケットのカプセルなどに用いられるアブレーション材料のように、ごく短時間だが、数千度の温度に耐えることを目的としたものである。ここでは第二の意味での耐熱性高分子すなわちかなりの温度で、強度、構造の変化がないという意味での材料について述べてみたい。また、耐熱性という時には、使用状況、使用時間を抜きにしては考えられない。例えば、ポリイミドは熱重量分析(TGA)では空气中 400°C まで安定であるが実際には 300°C 以上では使用できず、またポリフェニルも TGA では 530°C まで安定であるが実際には 230~240°C でしか長時間の使用に耐えない。しからば、耐熱性高分子の条件とは何であろうか?

2. 物理的熱安定性

まず第一に、どのような基本構造を持つとも、それが実用的なモデュラス、引張り強度、硬さ、クリープなどの機械的な強度を持つためには、それが一定以上の分子量を持つものでなければならない。これら機械的強度と重合度との関係は古く金丸らの式²⁾がある。

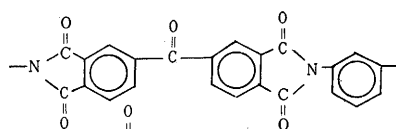
$$F = A - \frac{B}{P}$$

ここで F および P はそれぞれその高分子材料の機械的強度ならびに重合度を表わし、 A 、 B はその材料の種類によってきまる定数である。一般に分子量 1~20 万またはそれ以上が必要で、分子量が 10 万以上になると軟化温度、密度、引張り強度などは分子量に無関係になる。さらに、高分子材料の熱挙動は物質の物理的变化による可逆的挙動と化学的变化による非可逆的挙動とに分けられる。今、高分子物質の熱挙動の一例として体積、熱膨張係数と温度の関係を示すと、一般に第 1 図のようになり、融点、ガラス転位温度での物性の違いが著しい。これら高分子の特徴はわずかな例を除いては一般に著しいヒステリシス現象を示す。すなわち加熱時、冷却時で第 1 図の矢印のような挙動を示す。

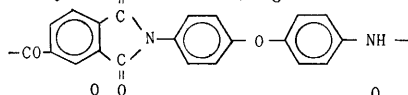
* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

第2表

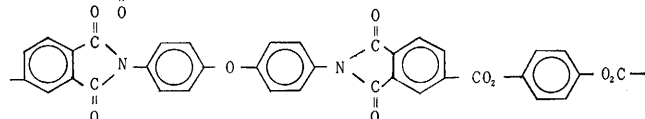
芳香族ポリイミド



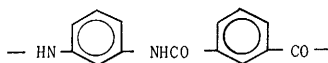
芳香族ポリアミドイミド



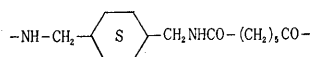
芳香族ポリエステルイミド



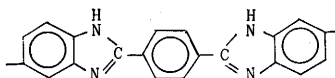
芳香族ポリアミド



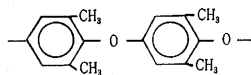
ポリシクロアミド



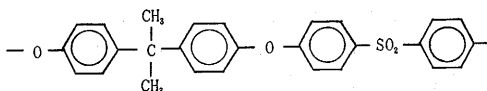
ポリベンズイミダゾール



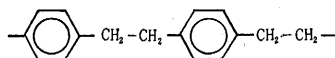
ポリフェニレンオキシド



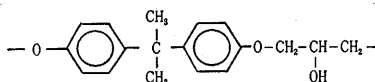
芳香族ポリスルホン



ポリパラキシリレン



フェノキシ樹脂



またガラス転移温度と結晶核の融解温度との間には、 $T_g/T_m(^{\circ}\text{K}) \approx 2/3$ の関係が知られている。融点 T_m は次式のごとく系のエンタルピーの増加とエントロピー増加

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

の比で表わせるから、融点 (T_m)、ガラス転移点 (T_g) を高めるためには分子間凝集力を大にするか、分子鎖の対称性や配向性をよくし、結晶性を高めたり、可撓性を弱めてエントロピー増大を抑えるかせねばならない。同一系列のポリマーでは分子量が増大すると ΔS の減少が ΔH の減少よりはるかに速いので融点が上昇する。分子量と T_m の関係は次式で表わされる。

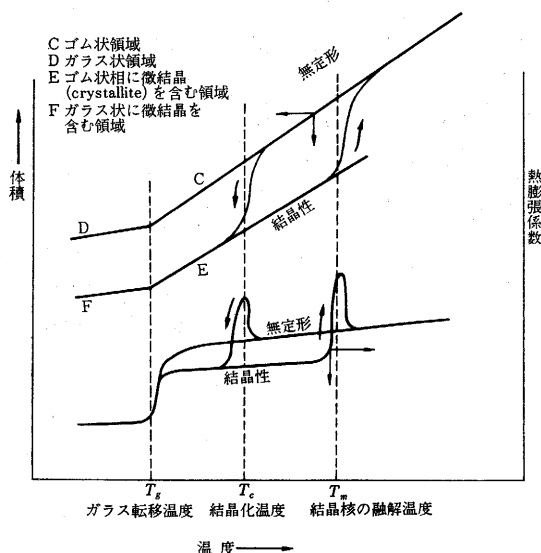
$$\frac{1}{T_m} = a + \frac{b}{x}$$

この時 x は鎖長である⁴⁾。また、主鎖に環構造などの剛直性の高いグループを入れたり、極性基を入れたり、架橋をさせたりすると T_g は上昇し、主鎖に屈曲性の大き

いエーテル結合、脂肪族鎖を入れると T_g が減少する。しかし、立体規則性は、 T_g にはあまり影響がないようである³⁾。ポリテトラフルオールエチレンはポリエチレンに比べて T_m が非常に高いのは CF_2 鎖の自由回転のポテンシャルエネルギー障壁が高いため、主鎖の屈曲性が小さいためであり、脂肪族ポリエステルがポリエチレンよりも T_m が低いのは鎖中のエーテル結合の屈曲性のためである。ベンゼン核は剛直性と結晶化を高めるので T_m を高くする。かさばった側鎖や枝分れは T_g を上げるが T_m を下げる。第2図に環状構造の例を示した。

3. 化学的熱安定性

今、C-C および C-H 結合のみを持つ高分子の熱分解安定性について考えてみよう。均一系一次反応の Arrhenius 因子は $10^{11.5} \sim 10^{14.5} \text{ sec}^{-1}$ とみなせるので、この値を 10^{13} sec^{-1} と仮定し、C-C 結合の解離エネルギーを 82.6 kcal/mol とし、この C-C 結合が1分間に1%

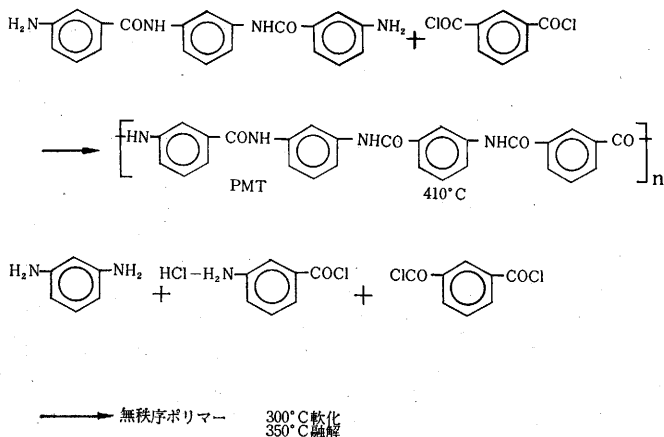


C ゴム状領域, D ガラス状領域
E ゴム状相に微結晶 (crystallite) を含む領域
F ガラス状に微結晶を含む領域

図1 高分子の熱挙動

これら高分子の高度の結晶性のため、水が浸透しないことにあるのである。以上述べて来たような因子が高分子の熱安定性に関係するのであるが、この他、高分子の熱に代入して1分間に1%の速度で熱分解する温度を計算すると $T=806^{\circ}\text{C}$ になる。まったく同様にC-H結合の場合、この解離エネルギーに 98.7 kcal/mol を用いると、 $T=1027^{\circ}\text{C}$ になるが、実際にはポリメチレンで1分間に1%の速度で分解する温度は 415°C であり、理論値よりもはるかに低い。これは、実際的高分子が分子量分布を持ったり、末端基や主鎖の中に異なった結合様式が存在したり、開始剤切片が存在していたり、溶媒の不純分の除去が完全にはできないなど、化学的に純粋でないことが原因である。

このことに関し構造上に若干の不規則性成分が含まれると分解しやすくなるという Grassie の研究⁶⁾もあるが、さらに Preston らの研究、すなわち N, N'-m-フェニ



レンビス(m-アミノベンズアミド)とイソフタル酸ジクロリドよりつくったポリアミドの融点が高いのに反し、m-フェニレンジアミンとm-アミノ安息香酸およびイソフタル酸ジクロリドより得られた無秩序ポリマーはこれに比して著しく低いという事実も興味深い⁷⁾。

一般にアシル基、枝ポリマー、ハロゲン化合物や酸素化合物があると熱分解を起こしやすく、これらが芳香族環に置換された炭化水素は熱安定性が増大する。また分解して5員環、6員環を生成する場合にも分解が起こりやすい。高分子中の水素分子の引き抜きやすさはポリマーを分解しやすくするが、これには隣接基および隣接原子の電気陰性度や、隣接基による共鳴安定化が大きく影響する。これらの活性水素をメチル基や芳香族環およびフッ素に置換すると熱安定性が増す。また主鎖に沿った共役二重結合を生成する機構は熱安定性を増大させる。

化学的熱安定性には空気中の酸素による酸化や水分による加水分解性も問題になる。分子中のエーテル結合やチオエーテル結合またはN-ジアルキルアミン基のような電子供給性の隣接基で活性化された炭素は酸素やオゾンで容易に酸化される。一方、隣接フェニル基は自動酸化を抑える。したがって、安定性を上げるためには、二重結合、分岐点、長いメチレン基、エーテル基、チオエーテル基や窒素結合を有しないようにする反面、高分子中ヘラジカル捕捉剤を入れる。この時、この捕捉剤の熱安定性が問題となる。また、酸素の高分子中での拡散、溶解性も問題で、このためには、結晶性の良いことが必要である。テトロンやポリカーボネートが本来、加水分解に弱いエステル基を持ちながら加水分解に強いのは、

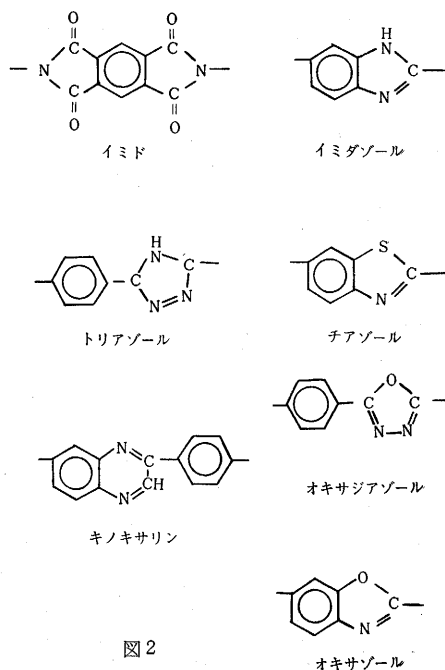


図2

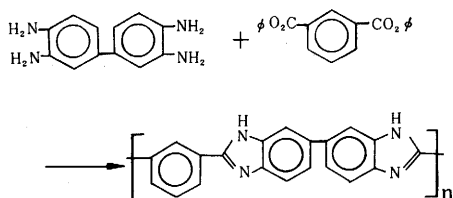
分解する速度定数 ($k=1/60 \times 1/100=1.67 \times 10^{-4}$) を Arrhenius の式

$$k=Ae^{-E/RT}$$

分解機構を考える時、主鎖の無秩序切断と連鎖的解重合があるが、この点に関し重縮合型のポリマーの方が連鎖重合型のビニルポリマーに比べて耐熱性が優れているといえよう。ただし、重縮合型のポリマーは結合部に極性基を持ってこねばならない。このままの状態では加水分解性その他の弱点が含まれているわけで、この意味でこの極性結合部をさらに反応させて熱安定性の強い複素環構造に変えたポリマーが出現した必然性があったわけである。

4. ポリベンズイミダゾール

代表的なポリベンズイミダゾールはジアミノベンジジンとイソフタル酸ジフェニルエステルの縮合により得られる。



このポリマーは、耐熱性接着剤として実用化されており、空气中 350°C、窒素気流中では 600°C まで安定である。この研究は、当時暗中模索だった耐熱性高分子の研究に突破口を与え、その後の一連の芳香族複素環系耐熱性高分子の出現をもたらした。現在 Whittaker Corporation の Narmco Research & Development Division で接着剤および耐熱性積層板を、また Celanese Corporation of America で耐熱性繊維の製造を行なっている。

このポリベンズイミダゾールは、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、ギ酸および硫酸などに可溶で、加水分解に強く、75% 硫酸、熱 25% 硫酸、熱 25% カセイソーダで処理しても変化しない。ジメチルスルホキシド溶液から得た未配向フィルムは 25°C での引張り強度は 0.7 g/den、伸度 7%、モデュラス 15 g/den、配向して得た繊維の引張り強度は 4.5 g/den で空气中で 300°C までは変化しないという驚異的な性質を持っている。

このポリベンズイミダゾールについて多くの誘導体が合成され、その性質が研究された^{8,9)}。第3表にその一部を示す。

酸成分として、ショウ酸、マロン酸を用いると環状アミドができてポリマーは得られず、コハク酸、グルタル酸では高分子量ポリマーが得られ、窒素気流中での分解温度は 450°C である。一方、マレイン酸、フマル酸からは黒色ポリマーが得られたが、これは窒素気流中 300°C

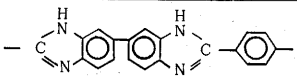
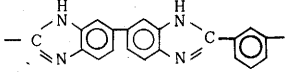
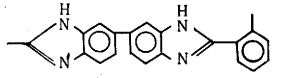
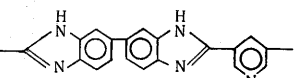
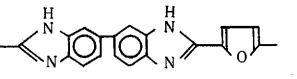
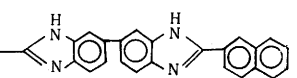
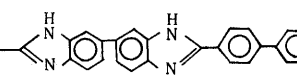
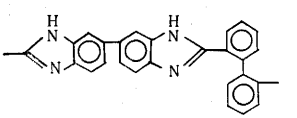
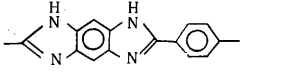
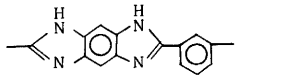
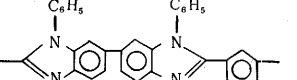
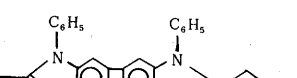
で分解する。また、グルタル酸、スベリン酸のメチレン水素を全部フッ素で置換した場合やフェロセンジカルボン酸を用いても耐熱性は予想外に悪く、脂肪酸ジカルボン酸と同程度でしかない。ナフタレンジカルボン酸の場合には、カルボキシル基の位置で著しく熱安定性が変わり、2, 3-, 2, 7-ジカルボン酸は悪く、2, 6-ジカルボン酸は良い。4, 5-イミダゾールジカルボン酸も予想外に好結果を与えた。しかし良い物も、イソフタル酸を用いた場合と同程度である。

遊離の芳香族ジカルボン酸とジアミノベンジジンを反応させると反応中にカルボン酸の一部が脱炭酸を起こすのでモノマー間のバランスがくずれ高分子量のポリマーが得られない。遊離酸の代わりに酸クロリドを用いるとテトラアミンとの反応が速すぎテトラアミドが生成してしまう。カルボン酸のメチルエステルでは反応の一部がメチルアミンとなりそれ以上の反応が進まなくなり結局モノマー間のバランスがくずれることになる。そこで現在では、カルボン酸のフェニルエステルが用いられ、2段階の反応すなわち、脱酸素雰囲気中 220~280°C で反応させ、途中から減圧にし、一度、放冷して中間生成物を取り出し、粉碎した後、再び 0.1 mmHg で 400°C に加熱する。この時は外観の変化は見られないが、いわゆる固相重合を起こし、分子量 5~10 万のポリマーが生成する。

一方、ジアミノベンジジンには、その合成および精製の煩雑さに問題がある。ことに、その精製には活性炭を用いて水で再結晶する方法がとられているが、この際多量の水が必要で、かつ 40% ものアミンの損失がある。純品は白色固体で融点 178~180°C の物質であるが、白色固体の純品を得るのはなかなか難しい。また、重縮合に当たっても、酸素を除去した状態で行なうことが必要とされる。これに対して、岩倉¹⁰⁾は重縮合反応をポリリン酸中で行なうと、比較的安定なアミン塩酸塩を用いられることを見出した。この場合にはジフェニルエステルや酸クロリドは、ポリリン酸中で分解してしまうので、遊離のカルボン酸、ジメチルエステル、ジアミド、ジニトリルが用いられている。この方法はポリベンズイミダゾールだけでなく、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリキノキサリンなどの一連の耐熱性高分子の合成に利用されている。

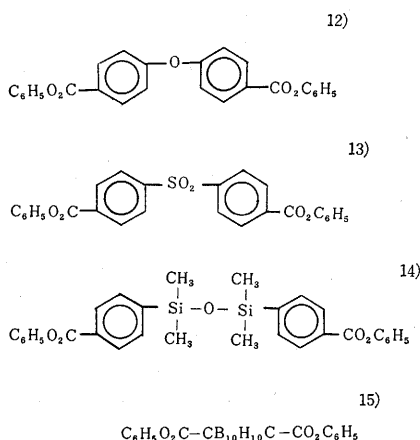
ポリベンズイミダゾールの最大の用途は積層材用の耐熱性接着剤としてであるが、等量のテトラアミンとジカルボン酸誘導体を用いると高分子量のポリマーになり、ギ酸、硫酸などの溶媒にしか溶けず、成型段階で不便である。そこでアミン過剰で反応させてアミノ末端のプレポリマーを作り、成型時にカルボン酸誘導体を加えて、高分子量のポリマーにする方法が採られている。この際 42% にも達する揮発分が出る上に、高圧下では揮発分が

第3表 ポリベンズイミダゾールの熱安定性

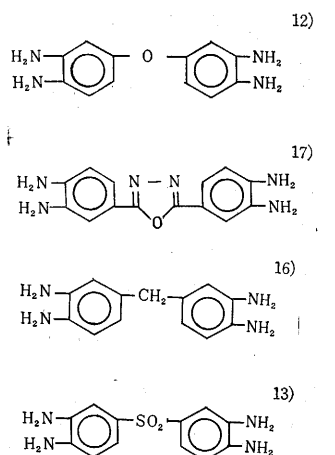
ポリベンズイミダゾール	窒素気流中1時間後の重量損失 (%)					全重量損失 (%)
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	
	1.0	1.0	0	1.7	1.0	4.7
	0.6	0	0.4	1.3	2.2	4.5
◇ (0.1 mmHg)	0	0	0.3	3.9	3.7	7.9
◇ (空气中)	0	1.7	5.2	7.0	9.0	22.5
	0	0.4	0.4	3.7	—	4.5 (550°C まで)
◇ (空气中)	0	1.5	7.0	7.6	—	16.1 (550°C まで)
	0.2	0.8	0.5	1.4	2.7	5.6
	1.4	1.7	2.6	2.3	2.0	10.0
	0.4	0.4	0.8	1.2	3.7	6.5
	0.3	0	0.8	0.3	2.1	3.5
	0	0.5	8.0	8.5	0.5	17.5
	2.8	0.5	1.0	1.9	4.0	10.2
	0.7	1.4	0.3	1.4	1.4	5.2
	0	0.4	1.6	6.0	—	8.0 (550°C まで)
	1.0	4.8	10.1	12.1	—	28.0 (550°C まで)
(空气中)						

除去できないので低分子量のポリマーしか得られなくなる。したがって、揮発分が除去されやすい多孔性積層材料を用いた方が、高密度の積層材料を用いるより高分子量のポリマーになり、耐熱性も良いのであるが、多孔性材料では吸湿性、耐酸化性に難点を生ずるので、なるべく揮発分の発生量を少なくすることに努力が重ねられており、そのためにプレポリマーの分子量を高くしたり、フェニルエステルの代りに酸アミドを用いることによって、現在では揮発分を4%にまで抑えることができるようになっている。なお、接着剤としての性質については、Lee らの著書¹¹⁾にくわしい記載がある。参照されたい。

この他、作られているポリベンズイミダゾールの酸成分の変形として次のようなものがある。



またアミン成分の変形としては次のものがある。



これらの変形の大部分は耐熱性を低下させずに、生成

ポリマーの溶媒に対する溶解性を上げることが目的にしたものであるが、これは耐熱性高分子合成の今後の問題点である。さらに、ポリベンズイミダゾール中のイミノ基についている水素原子をメチル基、フェニル基^{9,10,18)}などで置換すると耐熱性が若干良くなるが、このイミノ水素をナトリウムと置換し、ブロムメチル-O-カルボランと反応させた50%反応率のポリマーは空气中427°Cで10時間経過後にも誘電率の変化がないといわれる¹⁵⁾。

以上ポリベンズイミダゾールを例に耐熱性高分子合成の考え方を述べたが、当分は芳香族縮合環を含むポリマーが中心となり、ラダーポリマーの合成の方向と、耐熱性弾性体の合成とに研究が集中されるであろう。耐熱性弾性体にはホスホニトリルゴム、フッ素ゴム、ケイ素ゴムなどがあり、著者らもケイ素を含む耐熱性弾性体の合成を行ってきたが、この件に関しては稿を改めて述べたいと思う。

(1969年7月8日受理)

引用文献

- 1) 日本化学会編：化学便覧
- 2) 金丸競，小山文也：工化 **46**, 1273 (1937)
- 3) S. Newman, W. P. Cox: J. Polymer Sci., **46**, 29 (1960)
- 4) C. A. Sperati et al.: J. Am. Chem. Soc., **75**, 6127 (1953)
- 5) W. W. Wright et al.: Progress in High Polymer Vol. 2, p. 193, London Heywood Books (1968)
- 6) N. Grassie: J. Polymer Sci., **48**, 79 (1960)
- 7) J. Preston et al.: J. Polymer Sci., **A-1** [4] 529, 2093 (1966), **B** **4**, 267, 1033 (1966)
- 8) H. Vogel, C. S. Marvel: J. Polymer Sci., **50**, 511 (1961)
- 9) H. Vogel, C. S. Marvel: J. Polymer Sci., **A1**, 1531 (1963)
- 10) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai: Makromol Chem. **77**, 338 (1964), J. Polymer Sci., **A2**, 2605 (1964)
- 11) H. Lee, D. Stoffey, K. Neville: New Linear Polymers p. 267, McGraw-Hill (1967)
- 12) R. T. Foster, C. S. Marvel: J. Polymer Sci., **A3**, 417 (1965)
- 13) T. V. Lakshmi Narayan, C. S. Marvel: J. Polymer Sci., **A1** [5] 1113 (1967)
- 14) J. E. Mulvaney, C. S. Marvel: J. Polymer Sci., **50**, 541 (1961)
- 15) J. Green, N. Mayes: J. Macromol. Sci., **A1**, 135 (1967)
- 16) T. M. Frunze et al.: Vysokomolekul. Soedin., **7**(2) 285 (1965)
- 17) J. Preston, W. B. Black: J. Polymer Sci., **B3**, 845 (1965)
- 18) K. Mitsuhashi, C. S. Marvel: J. Polymer Sci., **A3**, 1661 (1965)