

耐熱性高分子

大阪大学工学部 庄野利之

1. はじめに

あたらしいモノマーの発見と重合法の開発によって特殊な性能をもった高分子が次々と誕生しつつあり、それらのうちのいくつかは工業材料として従来の高分子では考えることの出来なかったような用途に役立つようになってきた。有機性の合成高分子の欠点の一つは熱に弱いということで実用化されている合成高分子のうちで 200℃以上での長期の使用に耐えるものは従来ほとんど存在しなかった。しかし宇宙開発といった面からの要求もあり、より高い温度で長期間の使用に耐えるような合成高分子の出現が要望されていた。本稿では耐熱性高分子の現状について紹介したい。

さて高分子の耐熱性を高めるためにはまず 2 次転移点 (T_g) および融点 (T_m) を高くすることが必要である。融点 (T_m) は次のような式であらわされる。

$$T_m = \Delta H / \Delta S \dots\dots\dots ①$$

ここで ΔH は融解のエンタルピー、 ΔS は融解のエントロピーである。 T_m を高くするには ΔH を大きく、 ΔS を小さくすることでたとえばポリアミドの場合のような分子間の水素結合は ΔH を大きくする。分子の対称性などは ΔS に関係し芳香環の導入は主鎖の剛直性を増して ΔS が小さくなり T_m を高める。

第 1 図は合成高分子の種類による融点または軟化点の範囲を示したもので①式の関係がほぼ理解できよう。現在では平面的な環状構造の導入が耐熱性の向上にもっとも適当であろうということで芳香環を含む全共役系高分子の合成が耐熱性高分子研究の主流となっている。

芳香環の導入によって耐熱性の向上が期待できるのは原子間結合エネルギーにも関聯している ($C-C \dots 58.6$, $C=C \dots 100$, $C \equiv C \dots 123$, $C-N \dots 48.6$, $C=N \dots 94$, $C \equiv N \dots 150$, $C-O \dots 70$, $C=O \dots 150 \text{ kcal/mol}$) すなわち熱分解反応も化学反応である以上アレニウスの式 $k = Ae^{-E/RT}$ に支配される。活性化エネルギー (E) は結合エネルギーに対応するから耐熱性をあげるには結合エネ

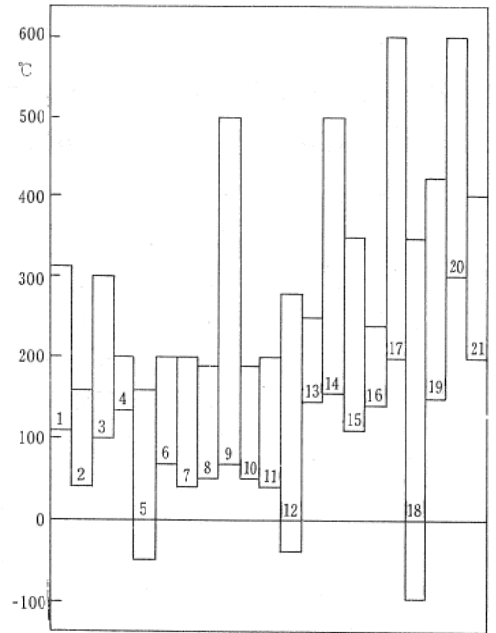


図1 合成高分子の融点(軟化点)範囲

- ①ポリ炭化水素 ②ポリ(塩素化炭化水素) ③ポリ(フッ素化炭化水素) ④ポリ(アルコール) ⑤ポリ(ビニルエステル)
- ⑥ポリ(ビニルエステル) ⑦ポリ(アクリル酸エステル) ⑧ポリ(ジエン)
- ⑨ポリフエニレン ⑩ポリエステル ⑪ポリアセタール ⑫ポリエステル ⑬ポリカーボネート ⑭ポリアリレート
- ⑮ポリアミド ⑯ポリウレタン ⑰ポリベンゾイミダゾール ⑱ポリシロキサン ⑲ポリキレート ⑳ポリピロメリットイミド ㉑ポリピラゾール

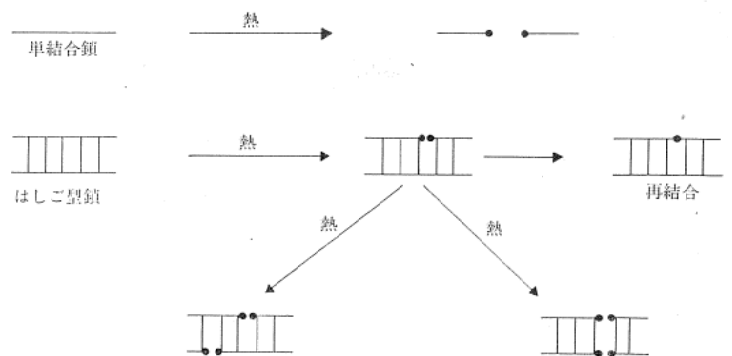


図2 熱によるポリマーの開裂

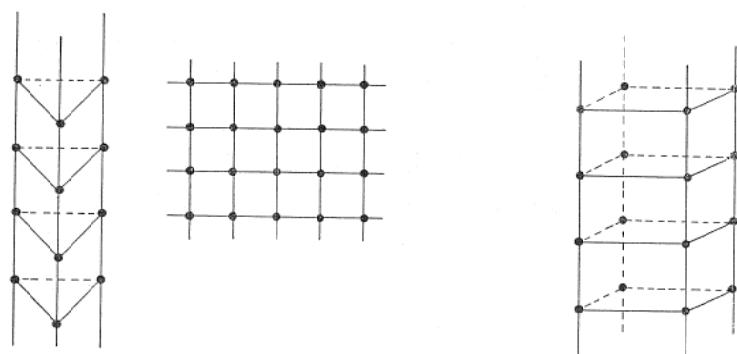


図3 Multi-Strand ポリマー

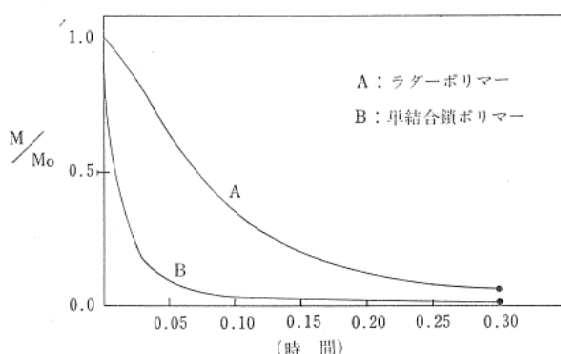


図4 単結合鎖ポリマーとラダーポリマーの熱安定性

ルギーを大きく、熱分解反応の反応速度定数 k が小さくなるようにすべきであろう。

モデル的に考えると図2のように単結合鎖よりもはしご型の鎖、はしご型の鎖よりも図3のような multi strand のポリマーが安定であり、耐熱性ポリマー研究の最先端はラダーポリマーの合成に向けられているのも当然であろう。

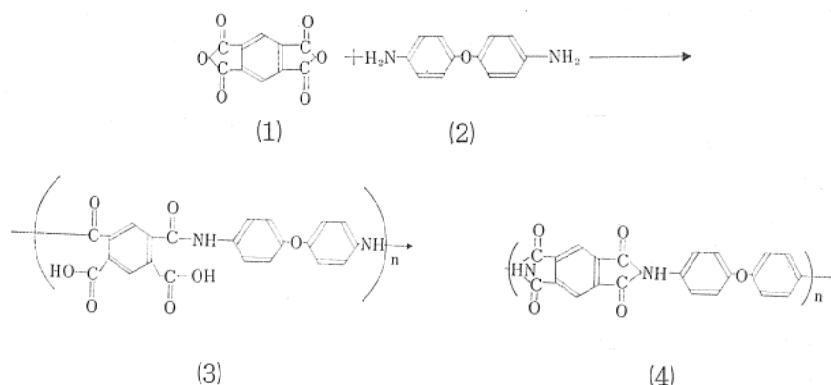
M. M. Tessler は digital computer により線状ポリマーと4~6員環ラダーポリマーの熱分解による分子量の減少率と時間の関係を求め図4のような結果をえてラダーポリマーが線状ポリマーよりもずっと安定であろうと結論している。

2. 耐熱性高分子として要求される条件

高分子材料の耐熱性は熱重量分析あるいは示差熱分析によって重量減少率、転移点などを測定して示される。たとえばポリスチレンの熱分解温度は300℃附近であるがポリスチレンのガラス転移点は80~100℃で100℃以上ではまず使用しえない。

また2,6-キシレノールの酸化カップリング重合で合成されるポリフェニレンオキサイド (PPO) はガラス転移点は約190℃と高くこの点ではエンジニアリングプラスチックとしてすぐれているが熱劣化し易い欠点をもっている。すなわち耐熱性高分子は分解点、ガラス転移点の高いこととともに熱劣化に対する抵抗性をもっていることも重要な要素である。さらに前述したように耐熱性高分子は T_m を高めるために環構造や分子間力の強い構造を多く含んでおり一般に耐熱性を高めることは溶解性を低下させる結果となり、また多くは不融性となる。これらの点は高分子加工の面で大きなマイナスとなってくるので不融、不溶性となる前の段階で成型する

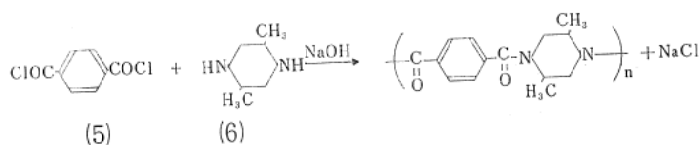
ためのいろいろな工夫がなされている。代表的なものは duPont 社のポリイミド (Kapton) である。たとえばピロメリット酸無水物 (1) とジアミノジフェルエーテル (2) の反応をジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒中に行ないポリアミド酸 (3) としこの形でたとえばフィルムに成型するために加熱すると脱水環化が起って (4) のイミド構造となって不融不溶性となり400~500℃に加熱しても溶融することがなく、250℃で10年間使用しても加熱前の約1/3の伸度を保っている。また du Pont 社の Vespel は粉末冶金と同じ方法で粉末成型できるようになっており不溶不融性でもこのような方法が開発されるべきである。



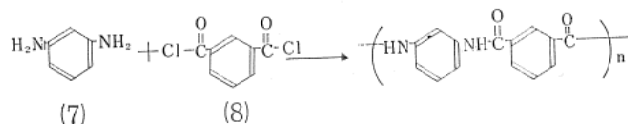
3. 耐熱性高分子の合成法

耐熱性高分子の合成法は次の4つの工程が主体となっている。①界面重縮合法②低温溶液重縮合法③固相重縮合法④ポリリン酸などの特殊溶媒中の重縮合法

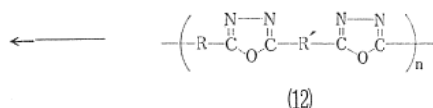
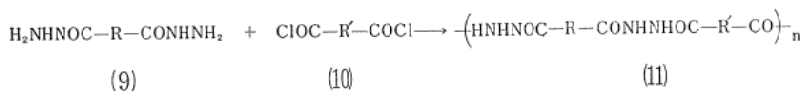
界面重縮合法は du Pont 社の Morgan 一派の開発した方法で典型的な例としてテレフタル酸クロリド(5)と2,5-ジメチルピペラジン(6)の組合せがある。この反応ではテレフタル酸クロリドを水とまざらない溶媒たとえばクロロホルムにとかしこれを2,5-ジメチルピペラジンの水溶液に室温あるいはそれ以下の温度で加えてかきまぜる。この際水溶液にはアルカリが加えられている。



重縮合は両者を加えあわせると殆んど瞬間的に起り、数分で終了して極めて高分子量のポリアミドがえられる。Nomex という商品名で市販されている du Pont 社のポリアミドはm-フェニレンジアミン(7)とイソフタル酸クロリド(8)の組合せで界面重縮合法の応用で製造されたものでこのポリアミドの軟化点は360℃以上であり通常の溶融重縮合法では合成できないものである。



低温溶液重縮合法はやはり du Pont 社の Morgan 一派によって開発された方法でたとえば等モル量の芳香族ジヒドラジド(9)と2塩基酸ジクロリド(10)の反応をヘキサメチルホスホルアミドのような溶媒中で0℃で行ない高分子量のポリヒドラジド(11)をえたのちポリヒドラジドの加熱によってポリオキサジアゾール(12)への閉環反応が行なわれている。

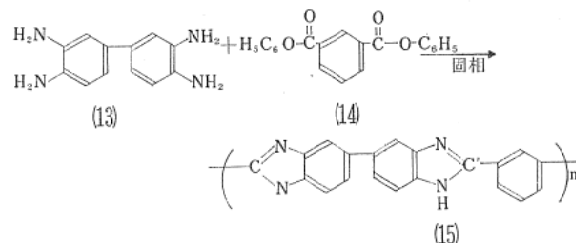


一般に重縮合、重付加反応の反応速度はおそく、すべての反応物が均一に分散し逐次的に反応する。しかし界面重縮合法、低温溶液重縮合法では酸クロリドとアミンといった反応性の高い組合せであるため反応の一部分が他成分を含む系中に均一に分散する前に重合が進行する

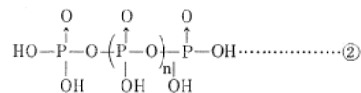
いわゆる拡散律速である。

さて重縮合系ポリマーの一般的合成法は溶融あるいは均一溶液状態での反応であるが固相重縮合と呼ばれる反応では融点以下の温度、無溶剤の条件での加熱で非常に高重合度まで進む場合がある。

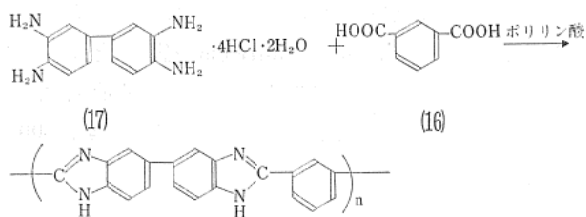
前述したように多くの耐熱性高分子は不溶不融のものが多いのでこれらの合成に固相での重縮合が好都合である。アメリカの Narmco 社から出されている商品名 Imidite という耐熱性接着剤はポリベンズイミダゾールであるが C. S. Marvel 教授によってこの固相重合を応用して始めて高分子量のものが合成された。すなわち3,3'-ジアミノベンジジン(13)とイソフタル酸ジジフェニルエステル(14)とを有機溶媒中でまず反応せしめて低重合度のプレポリマーをえ、これを次いで400~450℃/0.1mmHgで数時間、固体のまま加熱して対数粘度1.5以上の高重合度ポリベンズイミダゾール(15)をえた。



高分子の合成反応にポリリン酸が使用されるようになったのは1960年以後のことで、使用されるポリリン酸はシロップ状のリン酸に5酸化リンを加えて加熱して容易に合成される。濃度のあらわし方としてはオルトリン酸中のP₂O₅の理論量72.4%を基準としポリリン酸中のP₂O₅%であらわす方法とオルトリン酸を100%としオルトリン酸含量としてポリリン酸の濃度をあらわす方法とがある。たとえばP₂O₅84%のポリリン酸はオルトリン酸含量116%のポリリン酸といわれる。通常は次の②式



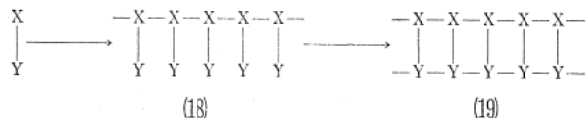
のような鎖状構造をとっている。ポリリン酸は有機合成化学においては環化反応および転移反応、アルキル化反応などの反応に有効に利用されているが岩倉教授らは前述のポリベンズイミダゾールの合成にポリリン酸を使用しイソフタル酸(16)とジアミノベンジジン塩酸塩(17)とをポリリン酸中200℃に加熱し高粘度のポリベンズイミダゾールをえることに成功している。



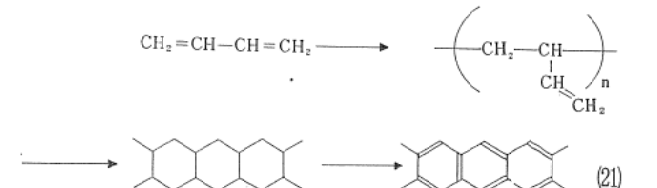
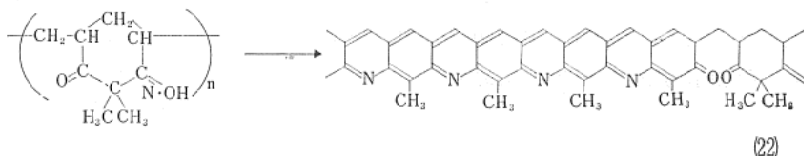
4. ラダーポリマー合成の最近の進歩

耐熱性高分子は構造的にラダー構造あるいは multi-strand 構造が理想的である。アメリカ化学会の高分子部会でも1967年4月の miami-beach の年会でラダーポリマーに関するシンポジウムが開かれている。

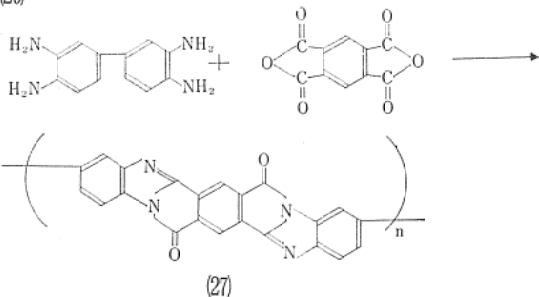
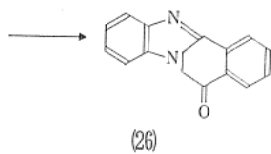
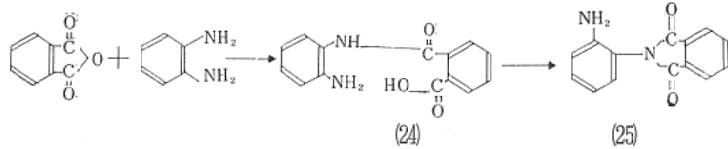
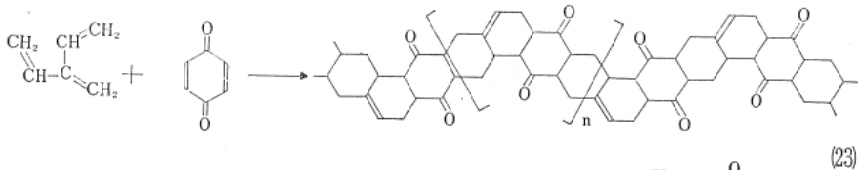
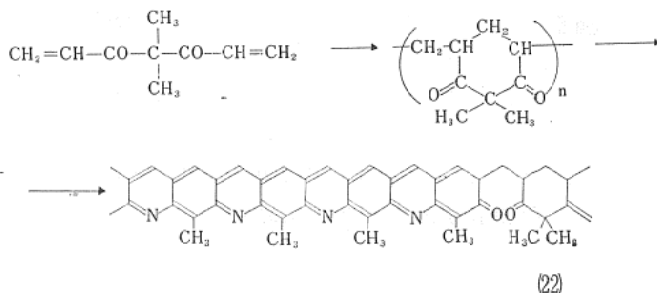
ラダーポリマーの合成法は① 2段重合法②環化重合法③ Diels-alder 反応を利用する方法④閉環重縮合法による方法などが代表的な合成法であって2段重合法では、X—Y というモノマーの官能基Xを重合させてポリマー(18)を作り(18)のY官能基を重合させてポリマー(19)とする。



この方法を利用した有名な例としてポリアクリロニトリルの加熱環化物 (Black Orlon) (20)がある。



これらはいずれも一部熱分解をともないつつ熱安定性のよいラダー構造となったもので最終的には黒鉛化されており1000°C以上にも耐えうる。環化重合法ではたとえば C. S. Marvel 教授によって次のようなラダー構造のものが合成されている。(22)



W. Bailey らは Diels-Alder 反応の応用によってラダーポリマーを合成しているがたとえば次のようなものが作られた。(23)

閉環重縮合法では多数のラダーポリマーが合成されているがポリイミダゾピロロンが最も有望なものの一つである。たとえば無水フタル酸と O—フェニレンジアミンを反応せしめると N—(O—アミノフェニル) フタルアミック酸(24)を与え、これを 150°C に加熱すると N—(O—アミノフェニル) フタルイミド(25)となる。

(25)は約 200°C で容易にベンゾイレンベンゾイミダゾール(26)となる。この反応を利用して27のようなポリイミダゾピロロンが合成された。

図5はポリイミダゾピロロンの空気中と真空中の加熱減量曲線を示したものでこの種の耐熱性ポリマー中もっと

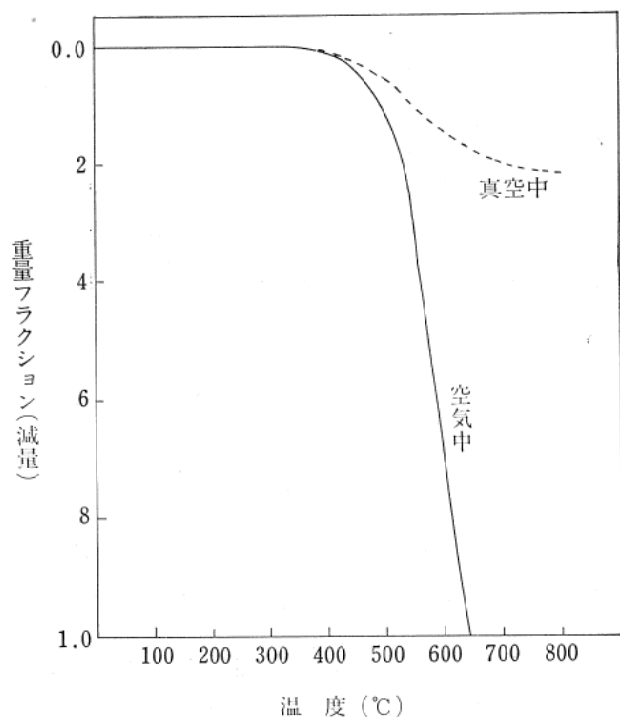
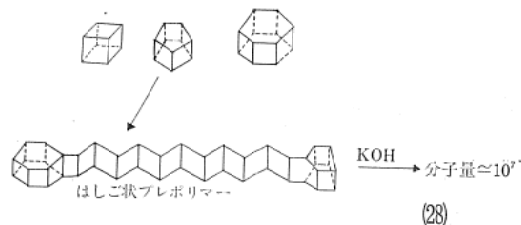


図5 ポリイミダゾピロロンの耐熱性 (NASA)

熱安定性にすぐれており、閉環重縮合法をとるために成型も容易である点がすぐれている。

珪素を含んだものにフェニルトリクロロシランの加水分解および加水分解生成物の塩基触媒による平衡反応を

利用して合成されたポリフェニルシルセスキオキサン⁽²⁸⁾がある。これは環の構造が cis-anti-cis 配置をとり通常のシリコンよりもはるかに加水分解に対する抵抗性があり空气中で525°Cまでめだつた重量減少を示さず、300°Cでの長期間使用が出来る。



5. 耐熱性高分子の問題点

耐熱性高分子の化学はいろいろな問題点をかかえているがその一つは耐熱性の測定法である。高分子の耐熱性の測定は現在では熱天秤を用いる熱重量分析と示差熱分析が併用されているが研究されている多数の耐熱性高分子の測定値がふんい気、ポリマーの形状、製造条件、分子量、測定時の加熱速度などによって支配されるので耐熱性の比較はこれらを一定にする必要がある。

化学構造とあらゆる物性との関係の系統的な研究も不足しているが、あつらしい溶媒の開発、モノマーとくに芳香族テトラアミンの製造法の改良と価格の低下など今後の問題として解決されるべきものであろう。