「ポリイミド」特集

熱硬化性ポリイミド

Ruth H. Pater

1. はじめに

熱硬化性ポリイミドは、低分子量、低粘性のモノマーまたは前駆体ポリマーから合成されるので、相当する熱可塑性ポリマーよりも加工が容易である。(図1)

図1 熱硬化性ポリイミドにおける一般的な合成概念

熱硬化性ポリイミドは高温特性 (200℃-400℃) とともに優れた成形性を有し、軽量で強靱な繊維強化高分子複合材料の高品位マトリックス樹脂として非常に魅力あるものである。飛行機のエンジンや機体、将来的な非航空宇宙分野での応用等、先端複合材料の増大する需要に応じて、熱硬化性ポリイミドの合成と性質の解析にはかなりの進歩がみられた。本稿では1970年代以後のPMRポリイミド、アセチレン末端ポリイミド、ビスマレイミド等の熱硬化性ポリイミドの進歩を概観する(他の総説として文献1-6を参照)。

2. 熱硬化性ポリイミドの合成と性質

商品化されている熱硬化性ポリイミドはその反応性末端基の化学的性質によって一般に3つの型に分類される。すなわち、図2に示すようにPMRポリイミド、アセチレン末端ポリイミド、ビスマレイミドである。表1にそれらの使用上限温度を示す。以下それらの合成、性質、応用等を述べる。

Thermosetting Polyimides

筆者紹介 Ruth H. Pater

NASA Langley Research Center

上級研究員(高分子)として、航空機エンジン、エアロスペース用の耐熱性ポリマーの開発に従事されている。1992年度のR&D100賞受賞

本稿は、熱硬化性ポリイミドの最近の進展について解説していただいたものを東京大学工学部・柿本助教教授が和訳、まとめられた。

When

図2 熱硬化性ポリイミド

表1 商品化されている熱硬化ポリイミドの使用上限温度

Polyimide Type	Upper use Temperature, °C
PMR	371
Acetylene Terminated	316
Bismaleimide	250

2.1 PMRポリイミド

1972年、NASA Lewis 研究所の Serfini, Delvigs, Lightsey が in-situ Polymerization of Monomer Reactants (PMR) として知られる新規な複合体成形加工法を開発した⁷⁾。PMR(図3)においては、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸 (ナジックエステル, NE) のモノアルキルエステル、芳香族ジアミン、芳香族テトラカルボン酸ジアルキルエステルを低沸点アルコール(たとえばメ

図3 PMR法による複合体の成形

図4 PMR-15の合成

タノール、エタノール)にまず溶解する。次に、このモノマー溶液を強化繊維に含浸し、ナジック末端基の繊維表面でのその場合合により、優れた熱的機械的性質を持つ複合材料が生成する。PMR法の特徴として、(a)低分子量、低粘性モノマーの使用、(b)低沸点溶媒の使用、(c)最終キュアリング段階での揮発性材料がほとんどあるいは全く発生しないこと、等があげられ、ポリイミドを加工可能な高性能材料として位置付けたという点で重大な意味を持つ。

もう一つPMR法の重要な点は、一連のPMRポリイミドにおけるモノマーの末端基、ジアミン、二酸無水物誘導体のモル比、 $2 : (n+1) : n$ を適宜変えることによって簡単に定式化できる、というものである。 n の値が増すにつれて、イミド前駆体高分子の式分子量(FMWT)も増加する。FMWTの値は以下の式で算出することができる。

$$\begin{aligned}
 \text{FMWT} = & n \times \text{二無水物誘導体の分子量 (MWT)} \\
 & + (n+1) \times \text{ジアミンの MWT} \\
 & + 2 \times \text{末端基の MWT} \\
 & - 2 \times (n+1) \times (\text{水の MWT} + \text{メタノールの MWT})
 \end{aligned}$$

理論上では、FMWTの値はPMRポリイミドの架橋密度

を決める。このように、FMWTは加工特性、すなわちPMRポリイミドの物理的、機械的な性質を制御する重要な因子である。

PMR-15は、最もよく知られているPMRポリイミドである。PMR-15の15というのは、FMWTが1500のイミド前駆体高分子であることを表している。一般に100単位でFMWTを示す。PMR-15は、3つのモノマー、すなわち、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸(NE)、4,4'-メチレンジアニリン(MDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチルエステル(BTDE)を2.000:3.028:2.087のモル比で反応させ合成される(図4)。このモル比は1500のFMWTを持つイミド化された前駆体高分子に相当する。PMR-15は、原材料費が廉価であるだけでなく、加工が容易であること、優れた機械特性を有していること、長時間(1,000-10,000時間)にわたっての高温(288-316℃)機械特性を非常によく維持すること、等の多くの優れた特徴を持っている。しかしながら、PMR-15にはいくつかの欠点もあり、その用途が制限されてしまうこともある。すなわち、肉厚の複雑な複合体構造物を成形しようとするには樹脂流れ特性が不十分であること、微小なひび割れが生じること、発ガン性の疑いのあるMDAの使用による健康と安全性に関する懸念⁸⁾、そして最後に371℃での熱酸化安

図5 LARC-160の合成

図6 PMR-II-30とPMR-II-50の合成

図7 V-CAP-50とV-CAP-75の合成

図8 AFR-700AとAFR-700Bの合成

図9 LARC-RP46の合成

図10 ナジック末端ポリイミドにおける反応機構

定性に欠けることである。これらの問題を克服するために、同種の PMR ポリイミドがその後開発され商品化されている。これらは、LARC-160 (9), PMR-11 (10), V-CAP (11), AFR-700 (12), 等また最近のものとして

は、LARC-PR (13) である。これらの合成式を図5-9に示す。

ナジック末端 PMR ポリイミドにおける硬化反応の機構は、予想されるとおり非常に複雑であり、依然として

表2 PMR ポリイミドの一方方向複合材の機械特性

Composite	Flexural Strength, MPa			Interlaminar Shear Strength, MPa		
	RT	316°C	371°C	RT	316 °C	371 °C
Celion 6K/PMR-15 (Ref. 28)	1750	710	317	120	45	21.4
HT-S/LARK™-160 (Ref. 3)	2130	---	---	96	---	---
T40-R/PMR-II-50 (Ref. 11)	---	---	320	---	---	20.0
T40-R/V-CAP-50 (Ref. 11)	---	---	190	---	---	20.0
Quartz/AFR-700B (Ref. 12)	848	---	420	59	---	51.7
Celion6K/LARC™-RP 46 (Ref.13)	1724	917	793	131	51	32.4

多くの研究と議論の対象になっている¹⁴⁻²⁶⁾。その反応機構、特にその反応の過程を理解することは高品質のPMR ポリイミドによる複合体の成形の鍵となる。PMR-15を例にとってみる。図10はナジック末端 PMR ポリイミドの加工中に起こることが知られている連続する7つの反応を説明するものである。まず始めに、NEとBTDEが環化し対応する無水物を形成し、NAとBTDAはその後すみやかにMDAと反応してアミド酸を与える¹⁴⁻¹⁵⁾。アミド酸は、適度な温度(120-240℃)で環化脱水を起こしてイミド前駆体ポリマーを形成する¹⁶⁾。このナジイミドオリゴマーは次に、190-250℃で逆Diels-Alder反応¹⁸⁻²⁶⁾によるエンドーエキソ異性化を起こすが、275℃もしくはそれ以上の温度では、逆Diels-Alder反応が高速で起こってシクロペンタジエンとマレイミドが得られ¹⁶⁻²⁶⁾、シクロペンタジエンとマレイミドはさらに単独重合あるいはナジイミド(エンド型とエキソ型両方)と共重合して高度な架橋構造¹⁷⁻²⁶⁾を形成する。ポリマーの物理的、機械的性質とそのエイジング時間との関係から明らかにされたように、この架橋反応はエイジングの間ずっと続くのである²⁷⁾。

表2は、PMR-15と、上述した別のPMR ポリイミドに関する一方方向複合材の機械特性をあげたものである。複合体の特性が、成形加工パラメータ(時間や温度や圧力)、繊維の種類とその配向、プレプレグの質、ポストキュア環境(空気中もしくは窒素中、試料の大きさや形状)、複合体の構成(繊維、樹脂およびボイドの含有量)等の多くの要素によって支配されているため、複合体の成形と試験の条件が機械的性質に大きな影響を及ぼしている。表2に挙げられているデータは、異なる実験室から得られた、複合体成形や試験の条件に統一性のないものであるため、おおまかな比較しかできない。複合体の機械特性について、普段我々が設定している目標レベルは、1,724MPaを越える室温での曲げ強度、1,034MPaを越える高温での曲げ強度、97MPaを越える室温での層剥離強度(short beam)、48MPaを越える

図11 PMR ポリイミドのおおよその値段

高温での層剥離強度である。図11はそれらの原材料の値段を比べたもので、これらの樹脂の値段は、1991年のモノマーの値段と形成に必要なモノマーの重さに基づいて見積もったものであるが、明らかにPMR-15とLARC-RP46が、PMR-II、V-CAP、AFR-700と比べて安価であるといえる。これは、PMR-II、V-CAP、AFR-700が、その合成の過程で非常に高価なモノマーである4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物(6FDA)を使用するためである。(図6, 7, 8)。これら3つの高価なPMR ポリイミドは、371℃でのPMR-15の熱酸化安定性を改良しようとするなかで産まれたもので、特に371℃という環境での安定性が要求される飛行機のエンジンやミサイルへの応用が考えられている。これは、反応性基(ナジックまたはp-アミノステレン)をAvimid N²⁹⁾と呼ばれる熱可塑性ポリイミドの基本構造の末端に導入することで行われた。Avimid Nというのは、371℃での耐熱酸化性に最も優れたポリイミド材料と考えられているものである。一方、LARC-RP46は、PMR-15の発ガン性を持っているジアミンMDAを毒性はほとんどない3,4-オキシジアニリン

(3,4-ODA) に置き換えることによって、PMR-15の毒性を低下させることを念頭に開発された。LARC-160を

図12 飛行機エンジン中のPMR ポリイミドの複合体の応用

開発した目的は、PMR-15の流れ特性、特にブレブレグにおける粘着性とドレープ性を改良しようというものであった。これは、PMR-15中のMDA を Jeffamine AP-22 と呼ばれる液状アミンオリゴマー⁹⁾に置き換えることによって達成された。LARC-160は Jeffamine AP-22が入手できないため、商業的にはもはや利用されていない。

上で述べたように、PMR ポリイミドの複合体は主に飛行機のエンジン、特に軍事用のエンジンの部品に使われている。グラファイト/PMR-15複合体は、最近では海軍のF18戦闘機の General Electric 社製エンジンダクトに使用されている。図12は、PMR ポリイミドの複合体の応用をまとめたものである。

2.2 アセチレン末端ポリイミド

PMR-15が開発されていたのとはほぼ同時期に、HR-600 (30) と呼ばれるアセチレン末端ポリイミドの合成と性質

Thermid AL-600

Thermid LR-600

Thermid IP-600

Thermid MC-600

Thermid FA-700

図13 商品化されている Thermid 材料

表3 Thermid 複合材料における一方向複合材料の機械特性

Composite	Flexural Strength, MPa		Interlaminar Shear Strength, MPa	
	RT	316°C	RT	316°C
Celion 6K/Thermid LR-600 (Ref. 33)	---	---	66	---
HTS/Thermid MC-600 (Ref. 34)	1345	1021	83	55
HTS/Thermid IP-600 (Ref. 31)	896	538 ^a	50	35 ^a

^a Tested at 288 °C

図14 アセチレン末端ポリイミドに関して提唱されている架橋反応機構

について、Hughes Aircraft 社で研究が始められた。HR-600は、現在は Thermid 600として National Starch and Chemical 社によって商品化されている。商品化されている Thermid 600 には Thermid AL-600, Thermid LR-600, Thermid IP-600, Thermid MC-600の4種がある(図13)。さらに、ヘキサフルオロイソプロピリデン連結基を有するThermid FA-700は、主に電子工業用に商品化されている(図13)。Thermid 系の複合材料は、高温での優れた熱酸化安定性、絶縁性、耐湿性を示す。しかしながらこれらの材料は、その加工条件の範囲が狭いという欠点を持っている。例えば、Thermid MC-600は190℃で3分間のゲル化時間であり³¹⁾、複合体の成形、特に成形物が大きく、複雑な形状のときには大きな問題となる。Thermid MC-600の加工性を改良するために、いくつかの方法が試みられてきた。例えば、Landis と Naselow は、現在 Thermid IP-600として知られているオリゴマーのイソイミド版を作製した³¹⁾。イソイミドは、溶液状態で熱転移を経てイミド型になる。250℃の加工温度での流れ特性が著しく改良されたにもかかわらず、結果として得られた複合体はあまり高い機械特性を有してはいない(表3参照)。

Thermid 材料を加工する上での難しさは、基本的にキュアリング反応の複雑さにあると信じられている。提唱されているキュアリングの機構³²⁾によると、アセチレン末端オリゴマーのキュアリングはおおまかに2つの異なる段階に分けられる(図14)。第一段階では、アセチレン末端基が反応する。この反応性基は立体的に込み合

っておらず、フリーラジカル機構を経て極めて迅速に反応し、非常に短時間で、6, 7個の分子が集まり固い固体のクラスターを形成する。この反応はより高温でキュアされるまで本質的に停止しているが、その速い反応速度がアセチレン末端オリゴマーの狭い加工条件の主たる原因となっている。また、反応が速いため残留溶媒、空気もしくは揮発性副生成物等のガスを綴じ込めてしまう。したがって、キュアリングされた複合体はボイドとクラックを含むこととなり、良好な機械特性を持たないこととなる。架橋反応は第二段階で起こる。反応に関与する基は、共役ポリエテンとアセチレン末端基である。ポリエテンはクラスターの中心に埋めこまれているため、異なる分子中のポリエテン同士が反応することは、立体的に極めて困難なことである。その結果、架橋反応をもたらすには、非常に高い加工温度(371℃)が必要とされる。

加工が困難であるため、Thermid 複合材料の性質に関するデータはほとんど報告されていない。表3は、それらの一方向複合材料の機械特性を挙げたものである。Thermid 材料は、航空宇宙用の構造材に使用される一方、電気/電子応用についても評価されつつある。

アセチレン末端ポリイミドの分野での最近の進歩は、セミ相互侵入網目(semi-IPN)形成³³⁾による Thermid 材料の改良と、フェニルエチニル基を末端に持つポリイミド³⁵⁻³⁷⁾の開発である。semi-IPN に関しては、少量(20wt%)の熱可塑性ポリミド(たとえば Avimid N)を

表 4 semi-IPN 加工 Thermid 複合材料における一方向複合材料の機械特性

Composite ^a	Flexural Strength, MPa		Interlaminar Shear Strength, MPa	
	RT	232°C	RT	232°C
Thermid AL-600/Avimid N	1924	1420	143	97
Thermid LR-600/Avimid N	1751	---	50	---
Thermid MC-600/Avimid N	2020	1489	128	72
Thermid FA-700/Avimid N	1820	1276	119	70

^a Reinforced with Celion 6K graphite fibers.

表 5 商品化されている BMI 樹脂, プレプレグ, 接着剤

BMI Systems	Supplier
4,4'-Bismaleimidodiphenylmethane	Shell-Technochemie (compimide MDAB) Rhône-Poulenc (Rhodimid M3) Reichhold (IM-AD94-308) Mitsui-Toatsu (Bismaleimide S)
Kerimids 601, 353, FE 70003	Rhône-Poulenc
V378, V390, V398, V391A (Prepregs)	US Polymeric
Compimides 353, 800, 183, 796 (Unformulated resins); Compimide H795 (Prepreg); Compimides 15 MRK and 65 FWR (Formulated resins); Compimides 121 and 123 (Comonomers for BMI resins)	Shell-Technochemie
Narmco 5245C, 5250-1, 5250-2, 5250-3, 5250-4 (prepregs)	BASF
Matrimid 5292 (formerly called XU-292) R6450, R6451, R6452, R6453	Ciba-Geigy
F178, F650, F652, F655, 1516 (prepregs)	Hexcel
MR54-4, MR56-2 (prepregs)	Amoco High Performance Products
BT 2600	Mitsubishi
Fiberite X86 (prepregs)	ICI/Fiberite
FM-32 (Adhesive), Cycom 3100 (prepreg)	American Cyanamid
EA 9655, EA 9673, LR100-74 (adhesives)	Hysol/Dexter

Thermid 材料に加えて行われ、成形性、強靱性、耐熱性を、一挙に改善することができる (表 4 参照)。フェニルエチニル基末端ポリイミドは、Thermid 複合材料と比較して流れ特性にすぐれ、成形加工範囲が広いという特徴を持っている。

2.3 ビスマレイミド (BMIs)

3 大熱硬化性ポリイミドの中で BMI は、エポキシとポリイミドとの間の耐熱性の差を埋めることができるということから最も早く開発された。BMI は低温 (250℃あるいはそれ以下)、低圧力 (0.7MPa またはそれ以下) でのキュアが可能であるため、エポキシのような加工が

できる。さらに、その複合体は、普通のオートクレーブ、フィラメントワインディング、トランスファー成形法等を使って成形することができる。そして、多様な化学構造の変化は、広範な応用を意味するものであり、その結果、多種多様な BMI が商品市場に参入することとなった。

表 5 は、商品化されている BMI 樹脂、そのプレプレグもしくは接着剤を示したものである。商品化された BMI は、エポキシ様の加工性、ポリイミドの耐熱性、強靱性、低価格等のために急速に普及していった。それらは、5 つの異なる形で市販されている。(1) BMI また

図15 ビスマレイミドビルディングブロックの合成反応

図16 ビスマレイミド (BMI) の化学

は BMI の誘導体；(2) BMI と，Michael 付加反応により合成された BMI-ジアミンオリゴマーのブレンド；(3) BMI と，オレフィン系モノマーもしくはオリゴマーのブレンド；(4) BMI とエポキシのブレンド；(5) BMI と *O,O'*-ジシアナートビスフェノール A の混合物である。

BMI のビルディングブロック（またはモノマー）は無水マレイン酸とジアミンとの反応により合成される（図15）が，その反応はいくつかの競争反応が可能であるため複雑である。多くの BMI ビルディングブロックが入手可能であるが，4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタンは依然として最も人気が高い。このモノマーは，多くの登録商標を持つ MBI 樹脂のベースレジンとして使用されている。

図16は BMI の種々の化学反応をまとめたものである。多分，最も単純な反応は，BMI もしくはその誘導体の単独重合である。（図16-a）。BMI-単独重合物は非常に

もろく，構造物への応用には適していない。実際的な応用のためには，BMI は他のモノマーと共重合して使用されるべきである。その様な共重合体の一つは，ジアミンあるいは Michael 付加反応による求核剤との生成物で，鎖が伸長された柔軟な MBI-ジアミン共重合体である（図16-b）。商品としては Kerimid 601 と，その改良品である Kerimid 353，Kerimid FE 70003 があげられる。

より強靱な BMI を開発する他の手法として，Diels-Alder 反応を経由してオレフィン化合物と共重合させる方法があげられる。BMI はよく知られている親ジエン剤であり，相性のいいジエンとすぐに反応する。ジビニルベンゼン（図16-c），ビス（プロベニルフェノキシ）化合物（図16-d），ジアリルフェニルまたはジアリルフェノキシ化合物（図16-e）はすべて BMI との相性がいいことがわかっている。V378A³⁸⁾，Matrimid 5292³⁹⁾，Compimide 796/ビス（*O*-プロベニルフェノキシ

図17 BMIとプロベニフェノキシ化合物との反応

図18 BMIとアリルフェニル化合物との反応

図19 提唱されている BMI とジシアナートとの共重合反応

図20 ビベンゾシクロブテンと BMI の共重合反応

図21 アセチレン末端基と BMI の共重合反応

に進行するのは、芳香環の形成によるものであるのは疑う余地もない。

エポキシ様の加工性とポリイミド様の耐熱性を両方達成するためには、BMIとエポキシとを組み合わせることは理にかなったことであり（図16-f）、この発想でいくつかの特許が出願されている⁴¹⁻⁵⁰⁾。O,O'-ジシアノビスフェノールA（図16-g）との共重合はもう一つの興味深いやり方である⁵¹⁾。この反応はBT樹脂（Bはビスマレイミド、Tはシアナートの三量化生成物であるトリアジンを示している）の開発に使われてきた⁵²⁾。BMI1分子は、図19に示されている構造を生成するのにシアナートの2分子と共重合すると思われてきた¹⁾。しかしながら、そのような三量化は速度論的立場から見て非常に不利である。この反応機構を実証する有効な証拠は今までに与えられていない⁵⁾。

シ) ベンゾフェノン樹脂⁴⁰⁾があげられる。図17と18は、BMI-ジビニルベンゼンまたはビス（プロベニルフェノキシ）との反応機構と、BMI-ジアリルフェニルまたはジアリルフェノキシとのそれを比較したものである。前者では（図17）、Diels-Alder反応が最初に関与し、そのあとに“エン”反応が続く³⁹⁾。これらの反応の順序は後者の場合では逆となる（図18）⁴⁰⁾。“エン”反応が速やか

表6 商品化されている BMI(5) のガラス転移温度 (T_g) と破壊靱性 (G_{IC})

Resin	T_g , °C	G_{IC} , J/m ²
Kerimid 601	290	34
Kerimid 353	285	25
Kerimid EF 70003	320	82
Compimide 795, 766, 800 and 183	---	40-180
Modified Compimide 353	---	389
Matrimid 5292 (XU-292)	310	210
Narmco 5245C	220	74
Narmco 5250-2	---	100
Hexcel F178	260	29
BT 2600	290	---
Cycom 3100	298	---
H795	290	---

表7 商品化されている BMI の一方向性複合体の機械特性

Composite	Flexural Strength, MPa		Interlaminar Shear Strength, MPa		Open Hole Compression Strength, Mpa		Compression After Impact Strength, MPa RT
	RT	177 °C	RT	177 °C	RT	177 °C	
T300/V378A (Ref. 38)	1826	1361	126	75	---	---	---
HT46-8B/V391 (Ref. 64)	1764	841 (Wet)	124	55 (Wet)	400	338	238
T300/RX130-9 (Ref. 65)	1799	1300 (Wet)	123	68 (Wet)	413	370	186
IM7/5250-4 (Ref. 66)	1551	724 (Wet)	150	60 (Wet)	---	---	208
AS4-12K/Matrimid 5292 (Ref. 39)	1860	1509	123	82	---	---	---
Celion 6K/Kerimid 601 (Ref. 61)	1957	1578 ^a	106	---	---	---	---

^a Tested at 232 °C

最近になって、ある種のベンゾシクロブテン (BCB) 化合物が BMI にとって相性のいいジエンであることが報告された (図16-h)。非常に歪みのかかった4員環は、容易に開環して不安定なジエン中間体を生じ、さらに BMI と反応するのである (図20)⁵⁾。BCB-BMI 共重合体は、高い T_g 、優れた熱酸化安定性、強靱性、易加工性を有している。しかしながら、この反応は BCB モノマーが高価で入手しにくいということを考えると将来的に明るいとはいえない。BMI に関して、相性のいい反応性をもつもう一つのジエンは、ビス-4-(3,4-ジメチレンピロリジル) フェニルメタンである (図16-j)⁵⁸⁻⁵⁹⁾。

1988年、ある種のアセチレン末端材料も BMI との共重合をすることが見出された (図16-i)⁶⁰⁻⁶¹⁾。この合成反応 (図21) により、Addition-Type-Thermoplastics

(ATTs) と呼ばれる高性能分子を合成することが可能である。基本的に、ATT ポリマーは加工がしやすく、強靱で、熱酸化安定性が高く耐熱性に優れている。モデル化合物による最近の研究の成果によれば、Diels-Alder 型の反応が共重合において重要な役割を担っていることが明らかになっている^{62,63)}。

商品化されている BMI の物理的・機械的特性を表6に示す。これらの T_g は220-320℃の範囲にあり、150-250℃の使用温度域を示唆している。 G_{IC} 値は、25から389J/m²である。明らかに BMI 誘導体の欠点は強靱でないということである。表7は、商品化されたBMI-グラフ繊維強化複合体の機械特性を挙げたものである。これらの複合体は優れた機械特性を持つといえ、室温での曲げ強度は1,500-1,900MPaの範囲で、高温

(177℃) 曲げ強度は1,300から1,500MPa までである。

グラファイト/BMI 複合材料の主な用途は軍用飛行機である。例えば、F16XL と AV-8B の翼は T300/V378 複合体で貼られているし³⁸⁾ 現在では Advanced Tactical Fighter (ATF) と High Speed Civil Transport に応用されようとしている。さらに、グラスファイバー/BMI 複合体はプリント基板に使用されている。

3. 結 論

PMR ポリイミド、アセチレン末端ポリイミド、ビスマレイミドの合成、物性、応用について概観してきた。これらの熱硬化性ポリイミドは、航空宇宙、電子、そして将来的に有望な非航空宇宙分野でのハイテク用途で必要とされる、耐熱性複合体のマトリックス樹脂として選択されるべき材料である。ビスマレイミドは、そのエポキシ様の加工性とポリイミドに類似した耐熱性を有し、150–250℃の温度域で使用される。371℃までの高温域では、優れた耐熱酸化特性を持つ、PMR ポリイミドが最も適した候補であるといえる。アセチレン末端 Thermid 系材料は架橋反応の複雑さから、加工性に乏しくこの点の改良は現在進行中である。Thermid 材料は、航空宇宙用構造材での使用の可能性に加えて、電気・電子方面で種々の応用開発が進められている。

文 献

1. H. D. Stenzenberger, *Polyimides*, D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother, Eds., Blackie, Chapter 4 (1990).
2. D. Wilson, *Ibid.* Chapter 7.
3. P. M. Hergenrother and N. J. Johnston, *Resins for Aerospace* C. A. May, Ed., ACS Symposium Series, No. 132, 1 (1980).
4. T. T. Serafini, *Ibid.* 15.
5. D. A. Scola, *Eng. Mat'l Handbook* ASM Intl., **1**, 78 (1987).
6. D. A. Scola, Proceedings of the 2nd European Tech. Conf. on Polyimides and High Temp. Polymers, J. M. Abadie and B. Sillion Eds., Elsevier Publisher, (1991).
7. T. T. Serafini, P. Delvigs, and G. R. Lightsey, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 905 (1972).
8. E. Delaney, F. Riel, T. Vuong, J. Beale, K. Hirschbuehler and A. Leone-Bay, *SAMPE Journal*, **28**(1), 31 (1992).
9. T. L. St. Clair and R. A. Jewell, *Proceedings of the Nat. SAMPE Tech. Conf.* **8**, 82 (1976); *Sci. Adv. Mat'l. and Proc. Eng.*, **23** 520 (1978).
10. R. D. Vannucci, *SAMPE Quarterly*, **19** (1), 31(1987).
11. R. D. Vannucci, D. Malarik, D. Papadopoulos and J. Waters, *Proceedings of the 22nd SAMPE Tech. Conf.* **22**, 175 (1990).
12. T. T. Serafini, et. al., *Ibid.* closed papers publication, 96.
13. R. H. Pater, Proceedings of the 36th Intl. SAMPE Symp., Colsed Papers Publication, 78 (1991).
14. J. C. Johnston, M. A. B. Meador and W. B. Alston, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2175 (1987).
15. D. Garcia and T. T. Serafini, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **25**, 2275 (1987).
16. R. W. Lauver, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2529 (1979).
17. R. J. Jones, R. W. Vaughan, and E. A. Burns, NASA CR-72984 (1980).
18. A. C. Wong and W. M. Ritchey, *Spectroscopy Letters*, **13**, 503 (1980).
19. A. C. Wong and W. M. Ritchey, *Macromolecules*, **14**, 825 (1981).
20. A. C. Wong, A. N. Garroway, and W. M. Ritchey, *Ibid.* 832.
21. N. G. Gaylord and M. Marten, ACS Symp. Ser. No. 195, 97 (1981).
22. D. Wilson, *Brit. Polym. J.* **20** (5), 405 (1988).
23. C. N. Sukenik, V. Malhotra and U. Varde, ACS Symp. Ser. No. 282, 53 (1985).
24. J. N. Hay, J. D. Boyle, P. G. James, J. R. Walton, K. J. Bare, M. Konarski and D. Wilson, *High Performance Polym.* **1** (2), 145 (1989).
25. P. N. Preston, I. Soutar, B. Woodfine and J. N. Hay, *Ibid.* 161.
26. F. Bertholio, P. Mison, T. Pascal and B. Sillion, *High Perf. Polym.*, **5**, 47 (1993).
27. R. H. Pater, C. Morgan, A. Chang, K. Whitley, *Polym. Composites*, **12** (2), 126 (1991).
28. R. H. Pater, *Polym. Eng. and Sci.* **31** (1), 14(1991).
29. H. H. Gibbs, *J. Appl. Polymer Sci.* **35**, 207 (1979).
30. A. L. Landis, N. Bilow, R. H. Moschan, R. E. Lawrence and T. J. Aponyi, *Polym. Chem. Preprints* **15** (2), 537 (1974).
31. A. L. Landis and A. B. Naselow, NASA Conference Publication 2385, 11 (1983).
32. I. J. Goldfarb, C. Y. C. Lee, F. G. Arnold and T. E.

- Helminiak, *Ibid.* 1.
33. R. H. Pater, *SAMPE J.* **26** (5), 19 (1990).
34. National Starch and Chemical Corporation product data sheet, 26283.
35. R. G. Bryant, B. J. Jensen, P. M. Hergenrother, *Polym. Prepr.* **33** (1), 910 (1992).
36. R. G. Bryant, B. J. Jensen, P. M. Hergenrother, *Polym. Prepr.* **34** (1), 566 (1993).
37. G. M. Jayaraman, G. Meyer, R. Srinivansan, J. E. McGrath, *Polym. Prepr.* **34** (1), 513 (1993).
38. S. Street, 25th Intl. SAMPE Symp., **25**, 366 (1980).
39. M. Chaudhari, T. Galvin, J. King, *SAMPEJ.* **21** (4), 17 (1985).
40. H. D. Stenzeberger, *Brit. Polym. J.* **20** (5), 383 (1988).
41. M. Bargain and M. Gruffaz, Ger. Offen., 2026423 (1970).
42. K. Akiyama and K. Makino, US Pat. 3,730,948 (1973).
43. R. C. Losezewski and R. T. Alvarez, UK Pat. Appl. 2,139,628A (1984).
44. G. T. Kwiatkowski, US Pat. 3,920,768 (1975).
45. L. A. Domeierm, US Pat. 4,654,407 (1987).
46. M. Kiyoji and S. Akira, Japan Kokai 7801,226 (1978).
47. M. Kiyoji and T. Kazuyuki, Jap. Pat. Appl. 7801,297 (1978).
48. M. Kiyoji and O. Tsutomu, Ger. Offen. 2,728,743 (1977).
49. A. M. Pigneri, E. C. Galgoci, R. J. Jackson and G. C. Young, 1st Int. SAMPE Electr. Conf. **1**, 657 (1987).
50. M. J. Davis and T. R. Sense, IPC Fall Meeting, Chicago 1987.
51. E. Gigat, R. Potter, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **6** (3), 206 (1967).
52. "BT Resins", Commercial Data Brochure, 2nd Ed., Mitsubishi Gas Chemical Co., June 1980.
53. W. Oppolzer, *Synthesis*, 793 (1978).
54. L. S. Tan, E. J. Solosky, F. E. Arnold, *Polym., Mat. Sci. Engn.* **56**, 650 (1987).
55. L. S. Tan, E. J. Solosky, F. E. Arnold, *Polym. Prepr.* **27**(1), 453 (1986).
56. L. S. Tan, F. E. Arnold, E. J. Soloski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26** 3103 (1988).
57. L. S. Tan, E. J. Soloski, F. E. Arnold, *ACS Polym. Prepr.* **27** (2), 240 (1986).
58. R. M. Ottenbrite, J. G. Smith and A. Yoshimatsu, *ACS Polym. Prepr.* **28** (2) 280 (1987).
59. R. M. Ottenbrite and J. G. Smith, *ACS Polym. Prepr.* (1) 263 (1988).
60. R. H. Pater, 20th SAMPE Tech. Conf., **20**, 174 (1988).
61. R. H. Pater, US patent 5,081,198 (1992).
62. R. H. Pater, M. D. Soucek, A. C. Chang, R. D. Partos, 36th SAMPE Symp., **36** 1244 (1991).
63. R. H. Pater, M. D. Soucek, A. C. Chang, R. D. Partos, 42 SPSJ Annual Meeting, Kyoto, Japan, May 31-June 1 (1993).
64. M. M. Konarski, SAMPE Symp., **34** 505 (1989).
65. V. Ho, *Ibid.* 514.
66. J. Boyd, E. Chang, *Ibid.* 2365.

(平成 6 年 1 月 10 日受理)

繊維学会 会員募集について

当学会では、正会員、学生会員、また維持、賛助会員に新しく加入される個人、法人の皆様の少しでも多くなることを強く希望致しております。

会員の皆様の近くにおられる方々に、繊維学会に入会するようご勧誘いただければ幸甚です。

入会申込用紙、定款等は、当学会事務局に用意してありますのでご請求下さい。なお繊維学会が開催する行事の受付で、新入会員の入会受付も致しますのでご利用下さい。入会手続きをしていただきました方々の同参加費は会員料金となります。