講座

塗料用樹脂入門講座 (12)* UDC 667.621.633:536.495

ポリマーの分解反応と耐熱性樹脂

Guided Lecture of Synthetic Resins
for Paint Industry (XII)

Decomposition of Polymers and Heat Resistant Resins

垣 内 弘**
KAKIUCHI Hiroshi

9.3 耐熱性樹脂

耐熱性樹脂としてどのようなものが開発されているだろうか。第2次世界大戦中にシリコン樹脂が、ひきつづいてテフロンをはじめとするフッ素樹脂が実用化されてきた。その後アメリカとソ連では宇宙開発、軍用などの要求で耐熱性高分子の合成研究が盛んになり、無機系やキレート系のものや、耐熱構造をもった有機系の高分子の合成が行なわれている。

さきに述べたように化学構造と耐熱性との関係から芳香族やヘテロ環系のポリマーについての研究が主力である。これらのうち 1960 年以降実用化されているものは表-1 のようである。

つぎに代表的な耐熱性ポリマーを紹介しよう。

9.3.1 ポリイミドおよびポリアミドイミド

ポリイミドの合成法はピロメリット酸無水物(PMDA)と芳香族ジアミンとをジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルアセトアミド(DMAc)やN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの極性溶媒中で反応させ、中間段階として可溶性のポリアミド酸を経由して、最後に加熱閉環させてポリイミドをつくる二段法が用いられている。

ジアミンとして Kapton や Pyre-ML などとは 4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いている。

ポリアミド酸の DMAc 溶液はワニスとして電線被覆などに用いられるが、この溶液は低濃度でも相当に高粘度であるから、エナメルとしては塗装回数が多くなる。ポリアミド酸の遊離のカルボン酸をエステル形にすると溶媒への溶解性は増大する。もちろん加熱による閉環は脱アルコールによって、さきの脱水の場合よりも容易に起こる。

昭 44.9.29 受理

* (11) 本誌 42 [10] 477~484 (1969)

** 横浜国立大学工学部
横浜市南区大岡町

表-1 最近の耐熱性ポリマーの代表例

メーカ	商 品 名	化 学 名	使 用 方 面
ACC	XPI-182	ポリイミド	射出成形用
Amoco	AI-200	ポリアミドイミド	エナメル, ラミネート(絶縁用)
Celanese		ポリベンツイミダゾール	織 維
Dr. Beck	Terebec FH	ポリエステルイミド	エナメル
du Pont	Nomex	ポリアミド	紙
	Pyre-ML	ポリイミド	エナメル, 含浸ワニス(電線用)
	Kapton	ポリイミド	フィルム
	Vespel	ポリイミド	成形品
General Electric	Imidex-E	ポリエステルイミド	エナメル, フィルム
Three M	380	ポリイミド	フィルム
Monsanto	Skygard 700	ポリイミド	積層板(ガラス布)
Narmco	Imidite 850	ポリベンツイミダゾール	接着剤(金属用)
Schenectaday	Isomid	ポリエステルイミド	エナメル
Shawingam	Solution 7W	ポリイミド	エナメル
Quantum	Quantad 159	ポリイミド	エナメル, 積層板
Westinghouse	Doryl	ポリメチレンフェニレンオキシド	積層板, 含浸ワニス
	Aramidyl	ポリアミドイミド, ポリベンツイミダゾール	エナメル, 積層板
	Omega	ポリエステルアミドイミド	接着剤
日立化成	HI-400, -200	ポリアミドイミド	エナメル
東洋レヨヨン	トレニース I, II	ポリイミド	エナメル, 積層板
	トレミラー	ポリイミド	フィルム
大日精化	ブリジノール E-35	ポリエステルイミド	エナメル
日東電工	デラコート AI-500	ポリアミドイミド	エナメル
三菱電機	ドリル	ポリメチレンフェニレンオキシド	積層板, 含浸ワニス, 成形品
昭和電線電纜	サーモタイト H-8, C-8	ポリイミダゾピロロン	エナメル

ポリアミド酸やそのエステル加熱閉環によるイミド化は、コイル含浸や成形への応用面で技術的に難しい点がある。イミド化は減圧 (15~20mmHg) で 300°C 約 2 時間を必要とするがこのとき生成する水やアルコールが拡散除去される前に、ポリアミド酸のアミド結合が切断されることがある。これを防止するためにポリアミド酸を無水酢酸や無水安息香酸とピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどと処理する方法などが開発されている。

ポリイミドの熱安定性を示した一例が図-1 である。

ポリイミドエナメル電線はやや耐摩耗性に劣るのでアミド基の導入によってそれを改良することができる。し

トリメリット酸無水物

(a) R:

(b) R:

(c) R:

(d) R:

図-1 ポリイミドの熱安定性 (ヘリウム中)

かし耐熱性はやや低下する。ポリアミドイミドの合成法は次のようである。

トリメリット酸無水物とエタノールアミンとからポリエステルイミドを生成する。

これはポリエステルの耐熱性を増大させるための変性である。

9.3.2 ヘテロ環ポリマー

芳香族環に隣りあってヘテロ原子 O, N, S, P, B...などの π 電子が共役系にある場合には複素環特有の種々の特殊の物性が期待される。ポリベンツイミダゾールやポリオキサジアゾールなどの芳香族ヘテロ環ポリマーがある。

ポリベンツイミダゾール (PBI) は耐熱性, 加工性が

よいので接着剤や積層板, 繊維に用いることができる。コストの関係で現在は宇宙船関係や軍用にしかあまり用いられていない。

PBI の合成の一例はつぎのようである。

テトラアミンとジカルボン酸のエステルを熔融重縮合させる。テトラアミンとして 3,3'-ジアミノベンチジンがよく用いられている。

ポリオキサジアゾールはつぎのようにしてつくられる。

このポリマーは繊維をつくることができる。

9.3.3 芳香族ポリマー

ヘテロ環を含まない芳香族ポリマーのある種のものは耐熱性ポリマーとして充分実用にたえるものがつくられてきた。芳香族ナイロン, ポリスルホン, ポリフェニレンオキシド, ポリ-*p*-キシリレン, ポリメチレンフェニレンオキシドなどがある。

高融点の芳香族ナイロンは du Pont の Nomex という商品名のものがある。*m*-フェニレンジアミンとイソフタル酸ジクロリドとの界面重縮合でつくられる。

表-2 耐熱性芳香族ナイロンの一例

ジ ア ミ ソ	酸 ク ロ ラ イ ド	極限 粘度*	ポリマ ーの融 点**	ポリマ ーの分解温 度***	応 用
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	1.48	410°C	450°C	強じんなフィルムと結晶性のよい繊維
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{ClCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	2.38	420	490	同 上
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	1.27	475	490	同 上
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	1.20	490	490	強じんなフィルム

* 30°Cにおいて 5%LiCl 含有した PMAc の 0.5% 溶液の極限粘度

** DTA によって求められたポリマーの融点

*** TGA によって求められたポリマーの大体の分解温度

このナイロンは 325°C の融点をもち、また DMAc と塩化リチウムの混合溶媒に可溶であるから、ヤーンに紡糸し織布に、その短繊維は抄紙もできる。また積層成形もできる。

このようなポリアミドは他にも種類がある。特に対称性のよいポリアミドは融点も上昇する。たとえばつぎのようなポリアミドがある。

ポリスルホンにはつぎのようなものがある。

ビスフェノール A のナトリウム塩

これはさきに述べたポリイミドやヘテロ環ポリマーに比べて熱安定性は低いが、従来の熱可塑性プラスチックよりも高い熱変形温度をもち、耐熱性もよいのでエンジニアリングプラスチックとして広く用いられている。

ポリフェニレンオキシドは GE と日本の三井-GE[®]社でつくられている。つぎのような反応でつくられている。

R₁ と R₂ はメチル基やエチル基であり、大きな基では立体障害のために (II) のジフェノキノンになってポリマーは生成しない。触媒として第一銅塩のアミンコンプレックスを用いる。ポリフェニレンオキシドは熱水、蒸気を用いる分野、電耐熱電気部品として広範囲に用いられている。

ポリ-*p*-キシレリンは *p*-キシレンと *p*-キシリルプロマイドのいずれから合成されている。

直接重合法

二段熱分解法 (UCC 法)

単位構造	融点 °C	分解点 °C	溶媒
>550		ベンゼン, ピリジン, クロロホルム
>530		濃硫酸にわずかに可溶
100 ~ 300
不融		不溶
>300	120	カンファー
不融		濃硫酸
不融	400°C から 脱炭酸 きわめて酸 化され難い	濃硫酸, D. M. F.
不融		有機溶媒に不溶
>350		硫酸, 三弗化酢酸
>300		硫酸
軟化点 >320		硫酸
軟化点 >320		硫酸
>320		硫酸
>320		硫酸
軟化点 約 270		硫酸
>320		硫酸(部分的)
>320		硫酸(部分的)
>320		フェノール, ギ酸(部分的) D. M. S. O., 硫酸
>320		フェノール, ギ酸(部分的) D. M. S. O., 硫酸
290 ~ 310		硫酸, ギ酸
240 ~ 250		硫酸, ギ酸
>770		硫酸, ギ酸, D. M. S. O.
不融		D. M. F., D. M. S. O.

D. M. F.: ジメチルホルムアミド

D. M. S. O.: ジメチルスルホキシド

表-3 共役系耐熱ポリマー

分子中に一部橋かけ構造をもっていることと、結晶性のために成形性は悪いがポリエチレンなどの利用範囲に用いられてきた。290°C 以上の温度で劣化する傾向がある。

その他にも新しい耐熱性ポリマーの多くが開発されている。その代表的な単位構造と融点その他をまとめたのが表-3, 4 である (岩倉義男, 宇野敬吉, 高分子の合成 272 頁, 275 頁, 化学同人刊より)。

9.3.4 金属キレート系ポリマー

アミノ酸のグリシン $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ の二価の銅イオンとの錯塩は、Cu 原子が主価によりカルボキシル基と塩を形成し、副原子価によって NH_2 と結合して環をつくっている。

表-4 非共役系耐熱性ポリマー

単位構造	融点 °C	単位構造	融点 °C
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}-$	352	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	>300
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-$		$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$	350
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$	320~330	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$	>350
$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-$	$\left. \begin{array}{l} n=2 \quad 455 \\ 3 \quad 399 \\ 4 \quad 436 \\ 5 \quad 353 \\ 6 \quad 371 \end{array} \right\}$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-$	>375
$-\text{N}(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-$	>300	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-$	>400
$-\text{N}(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-$	>340	$-\text{N}(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{N}(\text{CH}_2)_4-$	290~300
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-$	320	$-\text{N}(\text{CH}_2)_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_9-$	325
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-$	300	$-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	>430
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNHCO}-$	300 (分解)	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$	300
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	352	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$	340~400
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	365		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	305		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	350		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	365		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	350		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	375		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	>400		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	>400		
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-$	380~385		

このようにカルボキシルやアミンによって金属原子が配位されて複素環化合物を形成する場合、これを金属キレート化合物 (Metal chelate compounds) と呼んでいる。

このような金属キレートがポリマーの形になったものが金属キレートポリマーであり、耐熱性ポリマーや半導性有機物質の合成を目的として研究されてきた。このようなキレートポリマーの合成法はさきに述べたカルボキシルやアミンのような配位子 (リガンド) L と金属イオン M とよりつくられるが、低分子の配位子をもったビスキレートグループを金属イオンでキレート化していく方法と、ポリマー中に分布している配位子に金属をキレート化させていく方法とがある。

i) 低分子配位子の利用

つぎのような配位子をもった有機物をテトラヒドロフラン-水混合溶媒に溶かし、これに金属塩化物の水溶液

表-5 金属キレートポリマーをつくるビスキレートグループの一例

名 称	式
ビス-(β-ジケトン)	$\text{RCOCH}_2\text{CO-X-COCH}_2\text{COR}$ $(\text{RCO})_2\text{CH-X-CH}(\text{COR})_2$
ビス-(α-アミノ酸)	$\text{HOOC-CH(X)-CH(X)-COOH}$ $\text{NH}_2 \quad \text{NH}_2$
ビス-(サリチルアルデヒドジイミン)	
ビス-(8-ヒドロキシキノリン)	
ビス-(ジチオカルバメート)	$\text{HS-C(=S)-N(X)-N(X)-C(=S)-SH}$ $\text{R} \quad \text{R}$
ビス-(キサントレート)	$\text{HS-C(=S)-O(X)-O(X)-C(=S)-SH}$ $\text{R} \quad \text{R}$
ビス-(o-ヒドロキシアルデヒド)	
ビス-(o-ニトロフエノール)	
ビス-(グリオキシム)	$\text{RC(=NOH)C(=NOH)-X-C(=NOH)C(=NOH)R}$

をかきまぜながら滴下していくと、金属キレートポリマーが沈殿してくる。

金属としては次のような二価陽イオンを与えるもので、電子親和性の大きいものがよい。そのキレートのつくりやすさは、

の順である。

さきの表-5 の化合物を構成している酵素、イオウ、窒素などの電子供給性の不対電子が金属イオンに配位することでキレートが完成する。

例

このような金属キレートポリマーは4~5量体以上になると、生成したキレートポリマーが不溶性となるために高分子量のものをつくることは困難である。

ii) 高分子配位子の利用

a) 分子内キレート化

例

b) 分子間キレート化

例

このような金属キレートポリマーは、ほとんどの研究結果は母体の低分子キレートよりも、相当する構造のキレートポリマーの方が著しく熱安定性が劣ることが明らかになってきた。そのために耐熱性ポリマーの合成研究は前節の共役系芳香族ポリマーに移っていった。しかしキレートポリマーの中に電導性の高いものが見出されてきたので半導性有機物質としてのキレートポリマーの研究

究は盛んになってきた。同時にこれらが化学反応の触媒としての特異な作用機構をもつことも注目されてきた。

9.3.5 無機系ポリマー

ポリマーは、それを構成している主鎖の形式にしたがって(i)有機ポリマー、(ii)無機ポリマーと(iii)元素・有機ポリマーの三つに分けられる。(i)の有機ポリマーはいままで話をしてきたもので、主鎖がC-C結合ならびにO, N, Sで構成されるもので、側鎖になが入ってもかまわない。(ii)は無機系の主鎖のなかに、さらにB, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sbなど、またはそれ以外の金属の入りこんだものである。(iii)は主鎖が無機元素のみからなるものである。

高分子をすでに述べたように単位構造の繰返しによる高分子量の物質と定義すれば、石英、ダイヤモンド、さらに食塩のような巨大なイオン結晶のものまでが含まれてくる。しかしイオン結合ででき上ったものは分子といえないからこれを除くことができる。他の性質としては有機ポリマーの特有な性質、たとえば溶かしたときの高粘度、あるいは可塑性や弾性などを持つことが実際上必要である。そこで無機系合成高分子も線状ポリマーか、弾性や可撓性を失わない橋カケを含む線状ポリマーに限定できる。無機ポリマーでは線状ポリマーであっても適当な溶媒が少なく、分子量の測定が不可能なことなどがあり、この方面の研究を困難にしている。

しかし無機ポリマーは有機系のものに比べて熱安定性に富んでいる。無機系の主鎖の結合解離エネルギーが大きいからである。もちろんこれだけで無機系のものの熱安定性を論ずるわけにはいかない。酸化されやすさなども関係してくる。

i) 無機ポリマー

従来知られていた典型的な無機ポリマーの線状のものは表-6 のようである。

表-6 無機系線状ポリマー

名 称	製 法	構 造 単 位	特 徴
塩化リンニトリル	PCl_5 と NH_4Cl を 150°C に加熱	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \cdots \text{P}=\text{N} \cdots \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	ゴム状、引伸すと結晶化ベンゼンで膨潤
ゴム状イオウ	斜方晶系イオウの加熱溶融	$\cdots \text{S} \cdots$	ゴム状、引伸すと結晶化
三酸化イオウ	SO_2 と SO_3 溶液からの沈殿	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \cdots \text{S} - \text{O} \cdots \\ \\ \text{O} \end{array}$	低融点の繊維状、融点 31.5°C
二硫化ケイ素	Al_2S_3 と SiO_2 を 1200°C で加熱	$>\text{Si}<\text{S}>$	繊維状結晶、昇華性

最近では次のようなものが知られている。

R: BH₃, n=5 R: CH₃, アリール

R: C₆H₅, n=6 X: OH, I, Cl

これらはケイ素化合物を除き、熱的にも化学的にも不安定でポリマーとしての実用上の興味はない。

金属と非金属元素を主鎖としたものは非常に多い。そのうちで実用上重要なものはポリシロキサン（シリコン、またはケイ素樹脂）である。

ポリシロキサンは次のような線状あるいは橋かけした Si-O 結合からなっている。

(I) 線状ポリシロキサン

R: C_nH_{2n+1}-, CH₂=CH-,
C₆H₅-, CH₃O-, C₂H₅O-,
HO-, H-

(II) 橋かけ型ポリシロキサン

これらのポリシロキサンは相当する R₂SiCl₂ の加水分解、縮合でつくられている。(I) の線状のものは分子量 162 の油状のものから、200 万ぐらいのゴム状のものまで、(II) は液状から樹脂状のものまでである。工業的に製造されているものは R が CH₃- または C₆H₅- のもので

あり、熱安定性にすぐれ、しかも使用可能の温度範囲（可使温度）が -70°C から 300°C にも達するほど幅が広い。耐酸化性、撥水性、すぐれた誘電特性、表面活性化による消泡性などの性質をもっているため絶縁油、潤滑油、離型油、合成ゴム、繊維加工剤として用いられている。

ii) 元素・有機ポリマー

主鎖が炭素と金属からなるポリメタル炭化水素と、さらに他の非金属元素（N, O, S など）が主鎖の成分として入っているものがある。

前者には

R: アルキル, フェニルなど

R': -CH₂-, -(CH₂)₃-,

などがあり、後者では

などの変性シリコンなどがその代表的なものである。

元素・有機ポリマーは、ケイ素以外の金属を構成成分としたとき、その金属と結合している炭素などの元素と、電子親和性（電子を自分の方に引っ張り込む能力）が異なるために電子の偏りが大きい（分極が大きい）。そのためきわめて加水分解しやすいので湿気の多い大気中で自然に加水分解していく欠点をもっている。