

芳香族高分子の魅力 —分子設計・材料設計の多様性—

(豊橋技術科学大学) 竹市 力

1. はじめに

金属、セラミックスと並んで高分子は三大材料と呼ばれることが多い。金属の発明は高温熱処理技術が可能になってからであり、青銅器が B.C.3500 年、鉄器が B.C.2000 年頃である。石器を元祖セラミックスと考えると、原人の頃から使用されており、人類の進化にも深くかかわってきた。一方、高分子の歴史の幕開けを Staudinger 氏によって高分子の概念が確立された 1926 年にとれば非常に新しい。それ以降、Carothers 氏のナイロンの発明をはじめ、多くの画期的な高分子が創出されてきた。しかし、それ以前に人類は高分子と知らずに多くの高分子材料を創出してきている。1907 年に Baekeland 氏がフェノールとホルムアルデヒドからベークライトと命名されたフェノール樹脂を創出したのが、天然高分子に依らないで合成された人類初の合成高分子である。さらに歴史を遡ると、天然高分子の化学変換で多くの高分子材料が創られている。例えば、1839 年に天然ゴムの加硫、1845 年のニトロセルロース、1868 年のセルロイド、1884 年のレーヨンの発明等々である。さらにずっと歴史を遡ると、2 次元の成形法である製紙技術 (B.C.3500 年頃に古代エジプト～A.D.105 年に中国蔡倫)、さらには新石器時代と言われる紡績技術の発明などがある。多分、石器を手を持って野山を駆け巡った原人の頃から、人類は衣類の原型にあたるもの、天然高分子、を身に付けていたであろう。

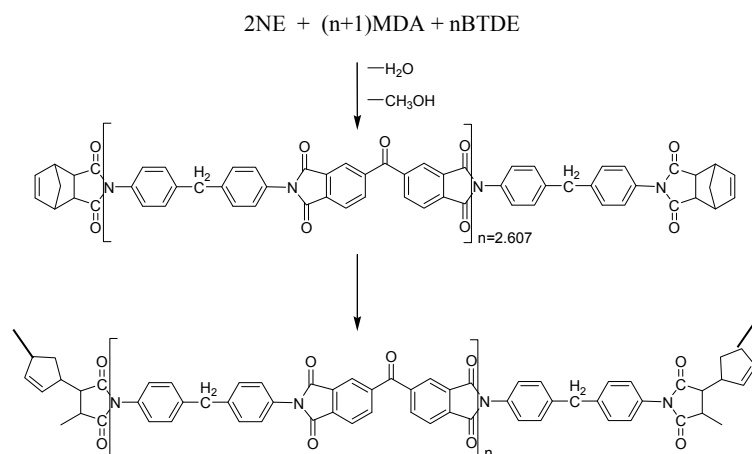
このように、高分子は極めて古くて新しい材料であると同時に、近年では軽量であって自由な形に容易に成形できることから、エコな材料としても注目され、重い金属や脆いセラミックスに代替される例も多い。民間航空機が炭素繊維強化プラスチックを大量に使用するようになったのはその一例である。このように、高分子が益々重宝されて使用されているのは高分子の多様性にも一因がある。主な構成元素は炭素、水素、酸素であるが、それ以外に窒素、硫黄、ケイ素、燐、ハロゲン等を導入することで、様々な機能の発現が可能となる。高分子の高性能化や新しい機能発現が、高分子の分子設計および材料設計によって可能になっている。

芳香族高分子は耐熱性に優れているのが最大の特徴であると言える。高耐熱性高分子への需要は益々大きくなっているが、それぞれの用途に応じて最適な分子設計・材料設計が必要である。本稿では、代表的な耐熱性芳香族高分子であるポリイミドおよび開環重合で得られる新規なフェノール樹脂として最近注目されているポリベンゾオキサジンについて、耐熱性や力学特性に与える分子設計・材料設計のポイントを、著者の研究例を中心にして例を挙げて述べる。

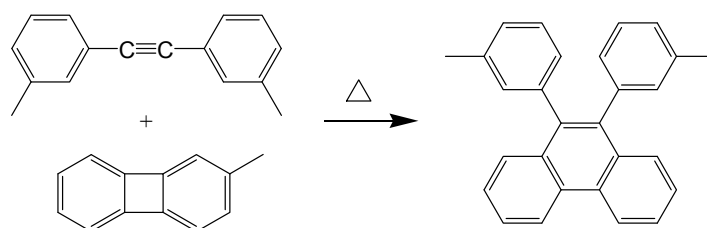
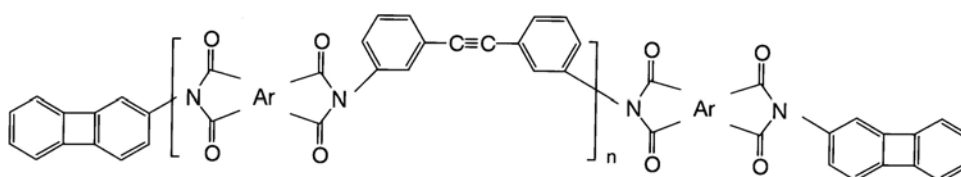
2. 熱硬化性ポリイミド

ポリイミドが最も代表的な耐熱性高分子であるのは、原料の多様性、ポリアミド酸などの中間体の存在、最終製品としてのポリイミドの卓越した物性にあると言える。しかし、強靱で高強度を誇るポリイミドも力学特性の点では、金属にかなわない。そこで、炭素繊維で強化することで軽量・高強度を有する熱硬化性ポリイミドが開発されている。この場合、樹脂の溶解性や溶融性などが必須の条件になるため、主に架橋性官能基を有

するオリゴマーが熱硬化性ポリイミドとして開発されている。第一世代の熱硬化性ポリイミドとしては、分子量が 1500 で分子鎖末端をナディックで封止された PMR-15 が代表的であり (図 1)、 T_g は 340°C にも達する。しかし、ナディックは脂肪族を含むため、熱安定性が十分ではない。当時は、ナディック以外にもエチニル (アセチレン) 基をはじめ、多くの架橋性官能基が研究開発された。



著者は 1984 年から、たまたま米国コロラド州立大学 J. K. Stille 教授の研究室で博士研究員として滞在し、熱硬化性ポリイミドの研究に従事した。オリゴイミドの分子鎖末端にビフェニレンを導入し、且つ、分子鎖中にアセチレンを内部アセチレンとして導入するという分子設計 (図 2) によって、両者の反応でフェナントレン骨格が生成し (図 3)、非常に耐熱性に優れた熱硬化性ポリイミドとなることを見出した[1-4]。ただし、それら第一世代の熱硬化性ポリイミドはオリゴイミドの分子量を小さくし、架橋密度を高めることで高いガラス転移温度を発現させていたので、脆いという大きな欠点があった。



それを打破したのが NASA の PETI-5 であり、分子量を 5000 と長くして架橋密度を低下させることで靱性の向上をねらったものである。しかも、耐熱酸化特性向上のため、従来の末端エチニル基の代わりに、末端のアセチレンについている水素を芳香環で置き換えたフェニルエチニル基を用いることで全芳香族化した (図 4)。すると、フェニルエチニル基を熱硬化させて得た“熱硬化性ポリイミド”が異常に強靱であることが判明し、この架橋性官能基は主に鎖延長反応していることが推測された。PETI-5 は成形を考慮した分子設計の都合上、 T_g が低下したので、JAXA の横田先生らは非対称構造の導入によって、PMR 樹脂の高耐熱性と PETI-5 の強靱性を兼ね備えた熱硬化性ポリイミド、TriA-PI、を開発した。その後、フルオレン骨格の導入等による可溶性の熱硬化性ポリイミドに研究が展開されている。ただし、このフェニルエチニル基の反応機構について多くの検討がされたが、明確な機構は提案されていなかった。

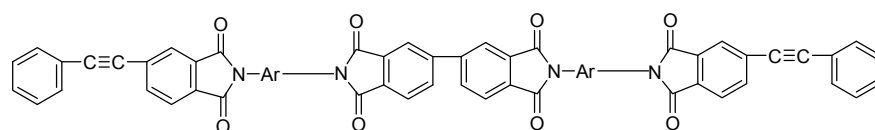


図 4 PETI-5 の化学構造

著者らは以前、内部アセチレンを有する高分子量のポリイミドを合成し、アセチレンの架橋がポリイミドの物性に及ぼす影響について検討し、JAXA の横田先生と分子複合材料などへの展開も検討してきた。たまたま東工大の安藤慎治先生にこの高分子量ポリイミド主鎖中のアセチレン基の反応に興味を持っていただき、当時安藤研の学生だった中村氏が固体 NMR で検討を進めてくれた結果、2つの内部アセチレン基と芳香環とを含んだ反応によって、新たな芳香環が形成される反応が進行することが明らかになった (図 5) [5]。興味深いことに、内部アセチレンはフェニルエチニル末端基と構造的に非常に似ており、フェニルエチニル基が内部アセチレンと同様の反応をすると考えると、PETI-5 や TriA-PI から得られる熱硬化性ポリイミドの異常な強靱性がすっきりと説明できる。

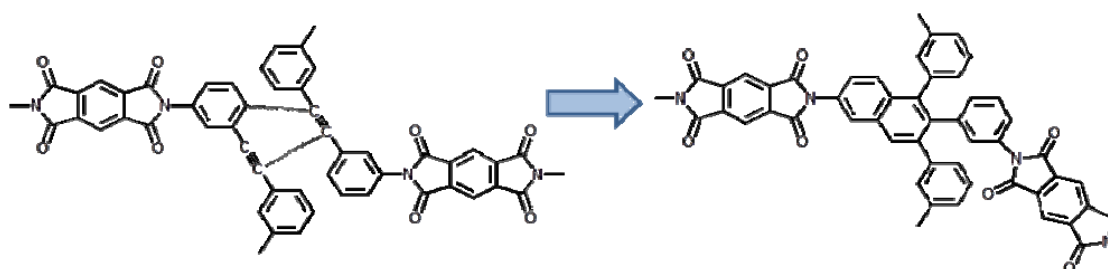


図 5 内部アセチレンの反応

3. ポリイミドの面内配向の利用

ポリイミド、特に芳香族ポリイミドの優れた物性の多くは、特有の分子内および分子間相互作用に基づく秩序構造の形成によると考えられる。ポリイミドの有機無機ハイブ

リッドの研究としては、シリカがよく使用されてきたが、筆者らはシリカの代わりに、ポリジメチルシロキサン (PDMS) をゾルゲル反応で導入した。すると、3%程度と少量の PDMS 存在下では、破断伸びだけでなく、破断強度や弾性率までもが増加することを見出した[6]。通常、ゴム成分を添加して弾性率が向上することは考えにくい。この結果は、ゾルゲル反応で少量の PDMS を導入することで、ポリイミドに溶け込んだ PDMS によってポリイミドの面内配向が促進されたと考えることができる。

ポリイミドフィルムを 700~900°C 程度まで不活性雰囲気中で熱重量減少測定すると、黒光りする美しい炭素化フィルムが残っているのを見て興味を持たれた方も多いと思う。実は、その黒い光沢を有する炭素化フィルム中には一次構造にもよるが、2 nm より小さなマイクロ細孔が活性炭に匹敵するほど多く生成していることを偶然発見した[7]。種々の検討から、不活性雰囲気中で一酸化炭素や二酸化炭素が脱離した後でマイクロ細孔が生成していくことが判っている。ポリイミドの化学構造との関連では、屈曲性の高い構造のポリイミドからマイクロ細孔の多い炭素化フィルムが得られることがわかった。さらに熱処理を進めると、2500~2600°C 以上の熱処理で窒素が抜けて黒鉛構造になる。ポリイミドの構造と熱処理温度によって、黒鉛化度はおおよそ決定されるが、シルバーの金属光沢を有するかなり強靱な黒鉛フィルムが得られ、ポリイミドを出発物質とする高電気伝導性で高熱伝導性の機能材料になる。

実は、ポリイミドの炭素化・黒鉛化の研究は、ポリウレタンの耐熱性向上を目指してポリ(ウレタン-イミド)を合成し[8]、そのフィルム中の両成分の熱安定性の違いを利用して多孔性ポリイミドフィルムを作製し[9]、さらに多孔性炭素フィルムを作製したことに端を発する(図6)。多孔性炭素の細孔構造を評価するために窒素吸着等温線を測定したところ、思いがけなく、ウレタン成分の脱離に基づくマクロ細孔(直径 50 nm 以上の細孔)だけでなく、ポリイミドの熱分解でマイクロ細孔(直径 2 nm 以下の細孔)が生成することが判ったのである[10]。そこで、基礎研究として種々のポリイミドについて、炭素化・黒鉛化の研究を行ったというわけである。

Preparation of Porous Carbon Film

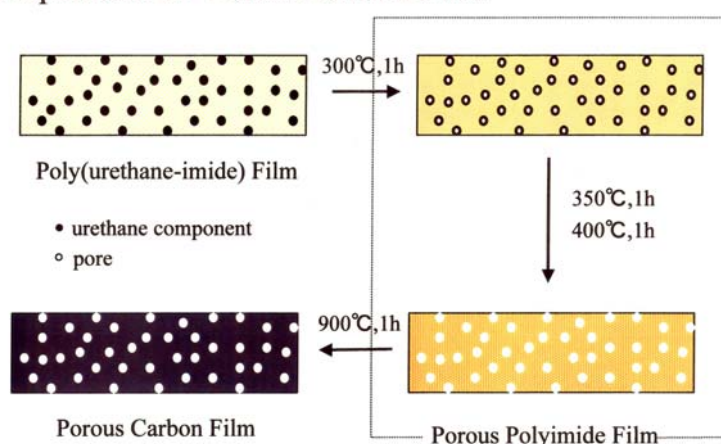


図6 ポリ(ウレタン-イミド)フィルムの熱分解による多孔性ポリイミドおよび多孔性炭素フィルムの作製

4. 新規フェノール樹脂としてのポリベンゾオキサジン

最近、ベンゾオキサジン (BZ) が新規なフェノール樹脂として多くの注目を集めている[11-14]。環状モノマーである BZ はフェノール類、一級アミン類、ホルムアルデヒドとからの反応で容易に得られ (図7)、環状モノマーを約 180°C に加熱するだけで開環重合によって、フェノール樹脂様の三次元網目構造を有するポリベンゾオキサジン (PBZ) が得られるというものである。

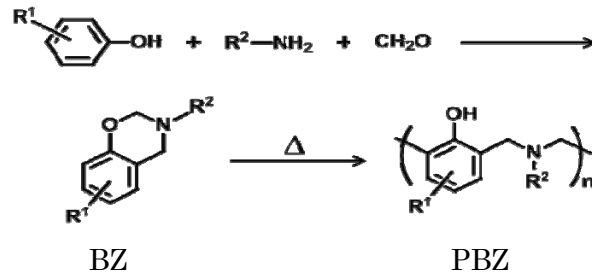


図7 ベンゾオキサジンとポリベンゾオキサジンの合成

BZ は原料の多様性から分子設計の自由度が高く、環状モノマーである BZ が安定であること、開環重合に触媒が不要で加熱だけで進行すること、開環重合で重合するうえに硬化樹脂の線熱膨張係数が小さくて寸法安定性が良いことなどの特徴がある。さらに、生成する PBZ はフェノール樹脂であるので、従来型のフェノール樹脂同様の優れた耐熱性、難燃性、力学特性、化学的安定性、電気特性などを有しているばかりか、ユニークな性質として低吸水性、低誘電率、低表面自由エネルギーなど、その化学構造からは考えられないような性質がいくつも明らかになっている。これらのユニークな特性は硬化樹脂の分子内および分子間の水素結合、特に六員環の分子内水素結合 (図8) によると考えられている。

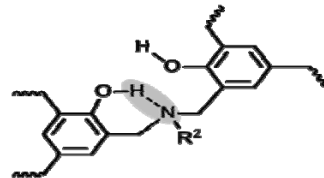


図8 ポリベンゾオキサジンの分子内水素結合

5. ポリベンゾオキサジンの耐熱性向上の手法

典型的な PBZ は、架橋密度がさほど高くないので、ガラス転移温度 (T_g) が 150°C ~ 200°C 程度にとどまり、さらなる高耐熱化も求められている。 T_g を高くする方法として、分子構造を剛直化したり、無機系フィラーあるいはカーボンナノチューブなどを添加する方法が検討され、これらの方法で T_g がある程度向上する。しかし、より有効な手法は、BZ 分子中に更なる架橋性官能基を導入して架橋密度を向上させる手法である。架橋性官能基としては、PMR 樹脂で開発された種々の官能基が応用でき、アリル基やビニル基やマレイミドなどの二重結合、エチニル (アセチレン) 基やプロパルギル基などの三重結合、エポキシ基などが知られていて、それらを導入することで T_g が 50 ~ 150°C も向上し、高いものでは T_g が 340°C 近くまで到達し、熱硬化性ポリイミドの T_g に匹敵する。また、PBZ が低架橋密度でありながらもかなり高い T_g を有しているなど、

その物性発現には水素結合が効いていることから、フェニル基に代わってピリジンを導入して水素結合を補強することで、 T_g が 40°C 以上も向上することも報告した[15]。

6. ポリベンゾオキサジンの強靱化

PBZ の欠点の一つはネットワークポリマー固有の脆さである。PBZ のようなネットワークポリマーを強靱にする手法としては、1) 柔軟な結合で架橋点間を伸ばすことで架橋密度を低下させる方法、2) エラストマーや熱可塑性樹脂などの柔軟な高分子とのポリマーアロイによる方法などが考えられる。一般に、靱性を向上する分子設計は耐熱性の低下につながる可能性が高いが、PBZ の場合、強靱化と同時に PBZ の架橋密度が高くなって T_g も向上する例が多いのが特徴である。例えば、PBZ に液状ゴムを添加すると、 T_g の低下がほとんど見られず、強靱化が達成できる。さらに、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 前駆体のゾルゲル反応と BZ の開環重合を同時に起こしてハイブリッドを作製すると、強靱なフィルムが得られ、PBZ の T_g も $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 高くなる[16]。PDMS のメチル基の一部をフェニル基にすることで相分離が大きく緩和され、更に高性能化する。なお、PBZ と同様に分子設計の自由度の高いポリイミドとのアロイ化では、当然ながら、耐熱性の向上はもちろん、強靱化も容易に達成できる。

これまで BZ をエポキシ樹脂と組み合わせた検討が多く行われてきた。さらに、フェノール樹脂を含めた 3 元系樹脂組成も検討され、高性能化に有効であることが示されている[17]。エポキシ樹脂の添加は低粘度化にも有効であり、フェノール樹脂は BZ の重合触媒になる。我々は、PBZ のフェノール性水酸基の反応性を利用して、さらに架橋密度を向上させ、 T_g が大きく向上するだけでなく、場合によっては、靱性も向上する例を見出した。例えば、BZ とビスマレイミド (BMI) とを混合して熱硬化させると、それぞれの単独重合に加え、両者間の反応によって、柔軟なエーテル基を形成する架橋構造が生成するので (図 9)、耐熱性が大きく向上するだけでなく、靱性も向上する[18]。また、ポリイミドの原料モノマーである酸二無水物と混合して熱硬化しても、エステル結合で新たな架橋が形成され (図 10)、非常に強靱なフィルムが得られ、耐熱性も向上する[19]。

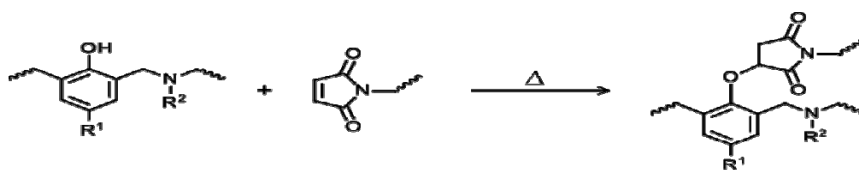


図 9 ポリベンゾオキサジンと BMI との反応

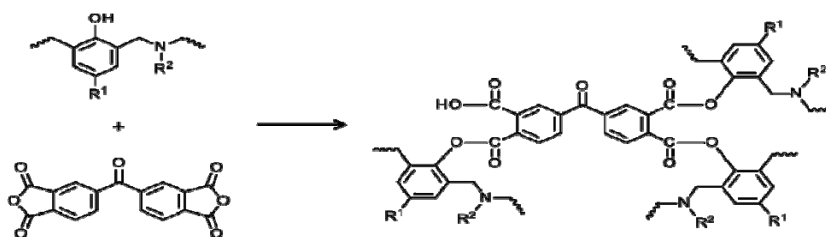


図 10 ポリベンゾオキサジンと酸無水物との反応

BZ としては専ら低分子モノマーが用いられてきた。2004 年頃のある時、古川信之先生（現在は佐世保高専教授、当時は企業在籍）との会話中に古川先生が高分子量 BZ についての可能性を言及された。そこで、著者らは、ホルムアルデヒド存在下、二官能のフェノールとジアミンとの反応で、主鎖中に BZ を有する高分子量が生成することを見出した（図 11）。生成する高分子量の分子量は必ずしも高くはないが、有機溶媒への溶解性に非常に優れ、フィルム成形性が高く、熱硬化後に、非常に柔軟なフィルムが得られ、かつ T_g が向上するという興味深い高分子材料であることがわかった[20]。主鎖中に PDMS 成分を導入しても、やはり、 T_g が高くなり、破断伸びも大きい柔軟なフィルムになる。低分子量モノマーからの硬化物と化学構造的にはさほど異なる硬化物ができているとは思えず、興味深い。低分子量体からの硬化物の架橋密度が低いことから、高分子量化することでネットワークが適度なつながり具合で広がっている可能性がある。この発見を契機に、BZ を主鎖中あるいはペンダントとして有する高分子量の研究が活発に行われたが、フィルム成形性に優れるなどから、低分子量モノマーとしての BZ とは異なる応用分野への展開が期待できる。

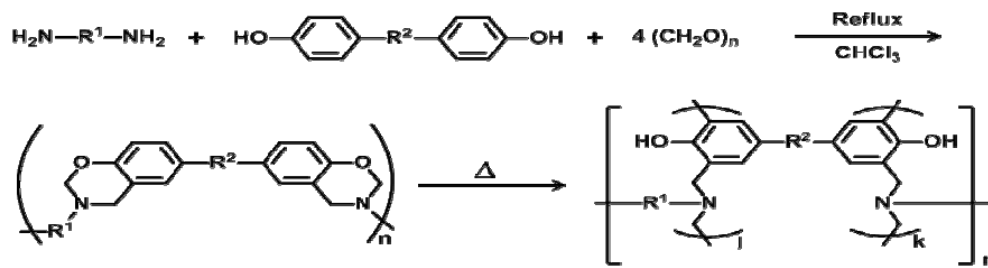


図 11 高分子量ベンゾオキサジンの合成

7. ポリベンゾオキサジンの機能化に向けた分子設計・材料設計

最近、高熱伝導性の高分子材料の開発が活発に行われているが、その手法には高分子そのものの熱伝導性を向上させる方法と、高熱伝導性のフィラーをできるだけ多く導入して熱伝導性パスを巧みに形成させる方法がある。PBZ にフィラーを導入する検討では、Ishida らが窒化ホウ素を高充填することで 32.5 W/mK という高い熱伝導を有する PBZ 複合材料を 1998 年に早々と報告している[21]。一方、PBZ そのものの熱伝導性向上について、著者らは液晶 BZ を検討し、開環重合温度でも液晶性を保っている BZ を合成することができ[22,23]、その硬化物が非液晶 BZ の硬化物よりも高い熱拡散率を示すことを報告した。

また、酸触媒存在下、イオン液体と BZ を混合し熱処理することで、イオン液体との均一なハイブリッドフィルムを得た。ハイブリッド化で架橋密度が向上し、イオン液体含量が 20 重量%程度では、しなやかで強靱なフィルムとなり、 T_g の低下もわずかであった。イオン液体が 80 重量%でも自己支持性のあるフィルムが得られている[24]。難揮発性、難燃性も有しており、イオン液体および BZ の詳細な分子設計によってイオン伝導性を利用した電解質などへの応用も期待できる。なお、液晶 BZ の研究もイオン液体の利用も、河内岳大先生（当時豊橋技術科学大学助教、現在は東京工業大学特任准教授）の斬新な発想と精緻な実験によって達成できた。

8. おわりに

ポリイミドおよび PBZ の研究に関し、高性能化・高機能化につながる研究例を著者らの研究を中心に述べた。他の研究者あるいは研究グループとの関わりで思いがけない発見につながったことが多いことがわかる。多様な「ものの見方」に加え、普段の解析装置とは異なる手法で解析することで興味深い発見につながることも多い。

ポリイミドは合成が簡単で原料も多く、耐熱性が要求される用途に益々展開されていくであろう。一方、PBZ は極めてユニークな物性を発現する興味深い樹脂であり、依然として多くの研究グループから新しい研究成果の発表が続いており、今後も常識を超えた思いがけない発見の可能性がある。PBZ の最大の課題の一つは、成形加工にあり、低温・短時間で硬化させることができれば、一挙に応用分野は拡大するであろう。多くの研究者がこの興味深い樹脂材料について、それぞれの視点で取り組むことでブレークスルーが起こることが期待される。

参考文献

1. T. Takeichi and J. K. Stille, *Macromolecules*, **19** (8), 2093 (1986).
2. T. Takeichi and J. K. Stille, *Macromolecules*, **19** (8), 2103 (1986).
3. T. Takeichi and J. K. Stille, *Macromolecules*, **19** (8), 2108 (1986).
4. S. Stoessel, T. Takeichi, J. K. Stille, and William B. Alston, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1847 (1988).
5. K. Nakamura, S. Ando, and T. Takeichi, *Polymer*, **42** (9), 4045 (2001).
6. T. Takeichi, Y. Shirai, Z. Shen, S. M. M. Alam, and T. Kawauchi, *React. Funct. Polym.*, **70**, 755 (2010).
7. 玉田耕治、有松和人、松本明彦、竹市 力、炭素 [No. 261] 14 (2014)
8. M. Zuo and T. Takeichi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **35** (17), 3745 (1997).
9. T. Takeichi, Y. Yamazaki, A. Ito, and M. Zuo, *J. Photopolymer Science and Technology*, **12** (2), 203 (1999).
10. T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto, and M. Inagaki, *Carbon*, **39** (2), 257 (2001).
11. 竹市 力、小宮 巖、高山雄二、強化プラスチック、**43** (3), 109 (1997).
12. T. Takeichi and T. Agag *High Performance Polymers*, **18** (5), 777 (2006)
13. T. Takeichi, T. Kawauchi, and T. Agag, *Polymer J.*, **40** (12), 1121 (2008).
14. 竹市 力・河内岳大、有機合成化学協会誌, **68** (2), 136 (2010).
15. Y. Shibayama, T. Kawauchi, and T. Takeichi, *High Perform. Polym.*, **26**, 60 (2014)
16. H. Ardhyanta, M. H. Wahid, M. Sasaki, T. Agag, T. Kawauchi, H. Ismail, and T. Takeichi, *Polymer*, **49**, 4585 (2008)
17. C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Hiziroglu, and S. Rimdusit, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 1022 (2009)
18. T. Takeichi, Y. Saito; T. Agag, H. Muto, and T. Kawauchi, *Polymer*, **49**, 1173 (2008)
19. C. Jubsilp, T. Takeichi, and S. Rimdusit, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1047 (2011)
20. T. Takeichi, T. Kano, and T. Agag, *Polymer*, **46**, 12172 (2005)
21. H. Ishida and S. Rimdusit, *Thermochim Acta*, **320**, 177 (1998)
22. T. Kawauchi, Y. Murai, K. Hashimoto, M. Ito, K. Sakajiri, and T. Takeichi, *Polymer*, **52** (10), 2150 (2011)
23. M. Ito, T. Kawauchi, K. Sakajiri, and T. Takeichi, *React. Funct. Polym.*, **73**, 1223 (2013).
24. T. Kawauchi, M. Ohara, S. Hirai, and T. Takeichi, *Chem. Lett.*, **37**, 1132 (2008).