

先端高分子材料シリーズ 2

高性能芳香族系高分子材料



丸善株式会社

先端高分子材料シリーズ2
高性能芳香族系高分子材料

平成 2 年 3 月 30 日 発行

©1990

編 者 社 団 高 分 子 学 会
 法 人

発 行 者 海 老 原 熊 雄

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 富士美術印刷株式会社・富士製本株式会社

ISBN4-621-03476-6 C3358

発刊にあたって

先端材料は英語では Advanced Material といい、高分子、セラミックス、金属などの進歩した材料で、新しい機能を賦与した機能材料と、性能を向上させたり性能を複合させた高性能材料、複合材料が含まれる。高分子科学や工業の新しい発展の先端という意味をもつものである。また、性能よりみると高分子材料は弾性、伸びを利用するゴム材料、強度・強靱性のプラスチック、繊維、フィルム材料のほか、ガラス繊維、炭素繊維などとの複合材料も出現し構造材料へも進展してきている。これらは物理的性能の複合化といえるかもしれない。また、単一材料でも耐寒性・耐熱性さらに耐油性の三つをかね備えた合成ゴム、さらに射出成形のできる熱可塑性合成ゴムや耐熱性エンジニアリングプラスチックなど性能の共存（兼備）が要求される。また、物理的性能だけでなく、バイオ、医療などの生体適合性や化学性をもつ生体機能材料や電気伝導性・光電気的性能をもった電気機能材料などが次の発展の先端になろうとしている。

先端材料の研究・開発には、科学でいうと、高分子化学や物理のほかにバイオ、医学、電気物性、固体物理など異なる分野の知識も必要であり、これらの科学との境界領域といえる。また、高性能材料などでは物性論の新しい発展を必要とする。高分子レオロジーも従来の経験的な学問から物性論や分子論を基礎にした科学へ進歩しなければならなくなってきた。このように先端材料の科学は多分野の科学の複合化と高分子化学・物理の新しい発展を要求するもので、単なる知識の集合だけではなく、新しい発見、発明、理論を必要とする。高分子化学も最近是新化学構造のポリマーは出尽し淋しい感じがするが、バイオ、医療への発展を考えるとまだまだ新しい高分子を合成してほしい。新しい高分子科学、新しい高分子工業の誕生が望

まれる。

本シリーズは以上の願望のもとに、若い活気に満ちた研究者のために出版しているとするものである。新しい分野への対応として、エンサイクロペディアやワンポイント的な解説書だけではなく、本格的な研究書・技術書も必要である。最近、高分子の分野では基礎化学・物理のシリーズは内外ともに見当たらないようである。そこで、今回止むに止まれぬ気持ちをもって同憂の士が集まり刊行に着手することになったわけである。とりあえず、高性能液状ポリマー材料、高性能芳香族系高分子材料、高性能ポリマーアロイ、高性能高分子系複合材料の4巻を企画したところ、大学および企業の優秀な方々の賛同を得て執筆をお願いすることができた。

問題点の解説、理論の進歩、工業上の基礎知識と新しい発展を解説してもらった。さらに、著者自身の研究の紹介もお願いしたもので、内外の評価に堪え得ることを目標としている。

平成2年 早春

編集委員を代表して

古 川 淳 二
岩 倉 義 男
高 柳 素 夫

序 文

現在、世界的規模で材料革命が進行中である。この革命の主役は何といってもプラスチックをはじめとする合成高分子材料であり、旧来の金属材料や無機材料にとって代ろうとしている。このことは、わが国におけるプラスチックの年間生産量がすでに金属素材全体の生産量を上回っていることからもうなずけよう。プラスチックには、身の回りの日用品などに広く使われている汎用プラスチックと、機械特性や耐熱性などの性能面で一段と優れたエンジニアリングプラスチック、さらにもう一段上のスーパーエンジニアリングプラスチックがある。この汎用プラスチックが、もはや旧来の素材の代替品としてではなく、プラスチック本来の特性に基づく材料として認知され、金属やセラミックスと同等に扱われるようになってから久しい。また、エンジニアリングプラスチックが、金属やセラミックスにくらべて比重が小さく、400°Cまでの相対的に低い温度で成形加工できるという特徴を生かして、自動車産業分野を中心に高度の成長をつづけていることは周知のとおりである。汎用プラスチックとエンジニアリングプラスチックに次いで、電子情報、精密機械、宇宙航空などの広い産業分野における技術革新の担い手となる素材が、まさにスーパーエンジニアリングプラスチックである。

スーパーエンジニアリングプラスチックは芳香族骨格からなる高分子を基本構造としている。本書は、このような高性能芳香族系高分子材料に焦点を絞ってまとめたものである。すなわち、高分子への耐熱性・耐放射線性の付与や、高強度高弾性率化といった性能面での高度化を達成するための分子設計論、および芳香族系高分子の合成法と成形加工法（後者には耐熱性高分子の成形、高強度化高弾性率化のための成形、それに超薄膜化が含まれる）について詳述した。また、芳香族系高分子

には、このような高性能高分子材料としての重要性に加えて、高機能性材料としての可能性も大きいことから、電気電子機能、光機能、分離機能についての解説を加えることにした。執筆はいずれもその分野での第一人者をお願いし、内容的には最先端の研究開発の動向に重点をおき、現状のみならず工業の見地からの将来展望を含めるように意図したものである。

従来より、機能性高分子材料については、解説書などが数多く出版されているが、高性能高分子材料、とくに芳香族高分子に的を絞ってまとめた専門書は皆無であった。技術革新のつづく今日、このような専門書により学術的のみならず工業分野における進歩に少なからず貢献できるであろうと信じている。なお、本書の内容、その他についてお気付きの点があれば、ご批判やご叱正をお願いしたいと思う。最後に、出版にあたって多くの労をとっていただいた田中恵氏をはじめ丸善株式会社出版事業部の諸氏に感謝する次第である。

平成2年2月

岩 倉 義 男
今 井 淑 夫
岩 田 薫

編 集 委 員

編集委員長

古 川 淳 二 京都大学名誉教授

編 集 委 員

1 卷

古 川 淳 二 京都大学名誉教授

岡 本 弘 愛知工業大学工学部 教授

2 卷

岩 倉 義 男 東京大学名誉教授

今 井 淑 夫 東京工業大学工学部 教授

岩 田 薫 帝人株式会社基礎研究室 室長

3 卷

中 浜 精 一 東京工業大学工学部 教授

井 上 隆 東京工業大学工学部 助教授

千 葉 一 正 東レ株式会社 主任研究員

4 卷

高 柳 素 夫 九州大学名誉教授

三 田 達 東京大学先端科学技術研究センター 教授

(平成2年2月現在)

執 筆 者

井 上 俊 英	高分子基盤技術研究組合
井 上 眞 一	住友化学工業株式会社
今 井 淑 夫	東京工業大学工学部
大 西 敏 博	高分子基盤技術研究組合
尾 崎 勝	高分子基盤技術研究組合
柿 本 雅 明	東京工業大学工学部
栗 原 優	東レ株式会社
貴 家 恒 男	日本原子力研究所
今 野 哲 郎	高分子基盤技術研究組合
塚 本 遵	高分子基盤技術研究組合
中 村 克 之	高分子基盤技術研究組合
西 原 利 雄	高分子基盤技術研究組合
野 沢 清 一	高分子基盤技術研究組合
弘 岡 正 明	神戸大学経済学部
堀 江 一 之	東京大学先端科学技術研究センター
三 田 達	東京大学先端科学技術研究センター
安 田 則 彦	高分子基盤技術研究組合
山 浦 道 雄	高分子基盤技術研究組合

(平成2年2月現在,五十音順)

先端高分子材料シリーズ〈全4巻〉

高分子学会 編

編集委員長 古川 淳 二

- | | | |
|---|--------------------|---------------|
| 1 | 高性能液状ポリマー材料 | 定 価 9,270 円 |
| | 古川淳二, 岡本 弘 編 | |
| 2 | 高性能芳香族系高分子材料 | 定 価 9,270 円 |
| | 岩倉義男, 今井淑夫, 岩田 薫 編 | |
| 3 | 高性能ポリマーアロイ | 1990 年 10 月 刊 |
| | 中浜精一, 井上 隆, 千葉一正 編 | |
| 4 | 高性能高分子系複合材料 | 1990 年 9 月 刊 |
| | 高柳素夫, 三田 達 編 | |
-

目 次

1 総 論	(今井淑夫)	1
1・1 エンジニアリングプラスチックと芳香族系高分子		1
1・2 芳香族系高分子の特徴		2
1・3 高性能材料としての芳香族系高分子		3
1・4 高機能性材料としての芳香族系高分子		4
2 高性能高分子の分子設計		5
2・1 耐熱性高分子の分子設計	(三田 達)	5
耐熱性の意味とその評価(5)	物理的耐熱性の分子設計(12)	
化学的耐熱性の分子設計(27)		
2・2 高強度・高弾性率高分子の分子設計	(今井淑夫・井上俊英・ 今野哲郎・中村克之)	60
はじめに(60)	分子構造・高次構造と力学特性(60)	高強 度・高弾性率高分子の分子設計指針(63)
液晶性高分子の分子 設計(66)	熔融液晶性ポリアリレート(68)	アラミドとその 関連ポリマー(78)
ポリイミド(83)	芳香族複素環状ポリマ ー(85)	等方性成形体の分子設計(87)
2・3 耐放射線性高分子の分子設計	(貴家恒男)	92

はじめに(92) 基礎的な事項(92) 室温における照射効果
(95) 特殊な環境下での放射線照射劣化(108) おわりに
(115)

3 芳香族系高分子の新しい合成法 (今井淑夫) 119

3・1 はじめに119

3・2 芳香族系炭化水素ポリマーの合成119

ポリ(*p*-フェニレン)の合成(120) キシレン系ポリマーの合成
(121) その他の芳香族系炭化水素ポリマーの合成(123)

3・3 芳香族ポリエーテルとその関連ポリマーの合成125

ポリ(*p*-フェニレンエーテル)の合成(126) 芳香族求核置換重
合による芳香族ポリエーテル類の合成(128) 芳香族求電子置
換重合による芳香族ポリエーテル類の合成(132) 芳香族ポリ
スルフィド類の合成(133)

3・4 ポリアリレートの合成136

ポリアリレートの合成法(137) ポリアリレートの新合成法
(139)

3・5 アラミドとその関連ポリマーの合成142

アラミドの合成法(143) アラミドの新合成法(145) アラミ
ドの関連ポリマーの合成(148)

3・6 ポリイミドとその関連ポリマーの合成152

ポリイミドの合成法(152) ポリイミドの新合成法(155) ポ
リイミドの関連ポリマーの合成(157)

3・7 芳香族複素環状ポリマーの合成161

ポリベンゾジアゾール類の合成(162) その他の複素環状ポリ
マーの合成(165)

3・8 おわりに170

4 高性能高分子の新しい成形法	171
4・1 耐熱性高分子の成形法	(井上眞一) 171
はじめに(171) 耐熱性高分子の射出成形法(172) 耐熱性高 分子の押出成形(188) おわりに(192)	
4・2 高強度・高弾性率高分子の成形法	(西原利雄・野沢清一) 193
はじめに(193) 磁場配向を利用した熱液晶性高分子の成形 (194) 分子複合成形(208)	
4・3 芳香族高分子の超薄膜化	(柿本雅明) 234
はじめに(234) 乾式薄膜形成法(235) 湿式薄膜形成法 (240) おわりに(247)	
5 芳香族高分子の高機能化	251
5・1 電気・電子機能を有する芳香族高分子	(弘岡正明・大西敏博・ 尾崎勝・塚本遵・安田則彦・山浦道雄) 251
高分子の導電性と分子設計(251) 導電性高分子の合成と諸特 性(258) 導電性高分子の応用展開(274)	
5・2 光機能を有する芳香族高分子	(堀江一之) 186
耐熱性フォトレジスト(287) 電荷移動錯体の形成と光導電性 (295) 非線形光学効果(304) 光記録材料への応用(310)	
5・3 分離機能を有する芳香族高分子	(栗原 優) 322
逆浸透膜, 限外ろ過膜および精密ろ過膜(322) 血液浄化膜 (334) 浸透気化膜(340) 気体分離膜(344)	
索 引	355

総論

1・1 エンジニアリングプラスチックと芳香族系高分子

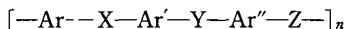
エンジニアリングプラスチックは耐熱性（連続使用温度がおよそ 100℃以上）と高機械特性（強度と弾性率など）をあわせもつ高性能高分子材料であり、自動車、電子情報、精密機械などの産業分野に不可欠の材料として定着し、さらに目ざましい発展を遂げつつある。わが国を例にとると、ポリアミド（ナイロン）、アセタール樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、変性ポリフェニレンエーテルからなる五大エンジニアリングプラスチックの 1988 年の生産量は 45 万 t をこえ、前年との対比で 15 % の高い成長率を示している。さらに耐熱性と機械特性の面で在来エンジニアリングプラスチックを上回る、より高度の性能を指向したスーパーエンジニアリングプラスチックへの期待も大きく、第六番目のエンジニアリングプラスチックとしてその仲間入りするのも間近とみられるポリフェニレンスルフィドは 5000 t に迫っており、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルケトン類、非晶性ポリアリレート（芳香族ポリエステル）、熔融液晶性ポリアリレート、さらにポリイミドの一群など多種類のものが工業化されており、これらは小型軽量化、高性能化、高信頼性を達するのに必須の材料として重用されている。わが国における後者のスーパーエンジニアリングプラスチックの 1988 年の生産量はおよそ 1500 t であるが、高価格であるにもかかわらず、数十%の高度成長を続けているのがこのことを裏づけている。なお、これらに関連する材料としてアラミド（芳香族ポリアミド）があるが、このものは通常、結晶性であり、そのために高性能繊維素材として重要な地位を占めている。

以上のように、高性能を目指す高分子材料は基本的に芳香族骨核からなっていることから、本書では、五大エンジニアリングプラスチックを除いて、スーパーエンジニアリングプラスチックを中心とする芳香族系高分子に焦点を絞り、耐熱性や機械特性の面で高性能

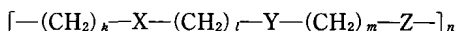
を有する新しい高分子材料を創製するための基礎として、物理と化学の両面から分子設計論、新しい合成法、新しい成形法などについて論ずる。また芳香族系高分子にはこのような性能面だけではなく、機能性の面でも期待される特性がいくつかあり、より高度の機能をあわせもつ高分子材料としての有用性が見出され、一部は実用化されつつある。これらの高機能性芳香族系高分子についても新しい研究と開発に重点を置いて、本書の中であわせて論ずることにする。

1・2 芳香族系高分子の特徴

芳香族系高分子はベンゼン環のような芳香族環 (Ar) を適当な連結基で結合した構造からなっており (たとえば 1), メチレン鎖からなる脂肪族系高分子 2 とは、物理的ならびに化学的性質が大きく異なっている。



1



2

すなわち、脂肪族系高分子は C-C 単結合から構成されている、屈曲性に富む高分子であるのに対して、芳香族系高分子はベンゼン環のような芳香族環からなっており、単結合部分が相対的に少ないために、分子回転の自由度が制限され、分子鎖が剛直になっている。その結果、芳香族系高分子は脂肪族系高分子に比べて、物理的性質の点で融点 (およびガラス転移点) や弾性率が高くなり、また、化学的に熱分解に対してより安定になっている。このように、芳香族系高分子が耐熱性や機械特性の面で高性能を発現する理由は、まさに芳香族環からなる高分子であることによっている。ここで、芳香族環の連結基を工夫すると共役構造からなる芳香族系高分子を得ることができ、これにより耐熱性や弾性率の一層の向上がみこまれるとともに、この共役性が導電性や光学的非線形性の発現につながっており、高機能性材料としての重要性が認識されてきている。

一方、芳香族系高分子なるがゆえに生ずる大きな問題点は、この種の高分子材料が成形加工性に乏しいことである。高性能材料分野における芳香族系高分子材料の開発の歴史は、このような高度の特性と加工性を両立させることへの挑戦の歴史であるといっても過言ではない。現在、一步後退してこの両者の妥協を計る解決策が採用される一方で、高性能芳香族系高分子の分子設計、新合成法の開発、成形法の開発を一体化して考え、この両者を可能にしようとする挑戦が続けられている。

1・3 高性能材料としての芳香族系高分子

芳香族系高分子の高性能材料としての重要性が認識されはじめたのは、宇宙航空用材料としての強い要請から耐熱性高分子の基礎研究が活発化した 1960 年代初頭のことである。なかでも、米 Du Pont 社から出願されたアラミド (Nomex[®]型, 1960 年) と芳香族ポリイミド (1961 年) に関する基本特許と、米イリノイ大学の Marvel 教授による芳香族ポリベンゾイミダゾールの合成に関する報告 (1961 年) は、われわれに少なからぬ衝撃を与えた。これらはとくを移さず耐熱性繊維や耐熱性の塗料、成形品、フィルムなどとして工業化され、現在に至っている。その後、数多くの基礎研究が行われたが、そのなかから現在の主要なスーパーエンジニアリングプラスチックの先駆けとなったポリエーテルスルホン (米 Union Carbide 社と英 ICI 社)、ポリアリレート (ユニチカ)、ポリフェニレンスルフィド (米 Phillips Petroleum 社) などが 1965 年から 1970 年代のはじめにかけて商品化されている。引き続いて、1980 年代に入り、ポリエーテルケトン (ICI 社) やポリエーテルイミド (米 General Electric 社) などが続々と工業化されている。

剛直鎖棒状構造の芳香族系高分子からは高度の耐熱性ととも高強度・高弾性率を有する繊維が得られるが、これはポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の硫酸溶液が溶液液晶性を示すことが見出されたことに端を発している。これをもとにして、Du Pont 社は 1972 年に Kevlar[®] 繊維を上市している。熔融液晶性のポリアリレートへの関心が強まったのは、この直後の 1975 年以降のことである。

以上のように性能面では耐熱性と高機械特性が重要であるが、耐熱性高分子ならびに高強度・高弾性率高分子に関しては、現在、基本的には分子設計できる段階に達しており、本書において詳しく紹介する。また、近年、原子力工業や宇宙開発などの分野で耐放射線性高分子に対する要請が強まっているが、芳香族系高分子はこの点でも有力な材料である。本書では、芳香族系高分子がなぜ耐放射線性に優れるかなどについても議論する。

このような高性能芳香族系高分子の実用化は、新しい重縮合法の開発と不可分の関係にあり、たとえば、1950 年代に開発された界面重縮合法や低温溶液重縮合法はポリアリレートやアラミドの製造を可能にし、また、ポリリン酸溶液重縮合法は種々の複素環状高分子の実験室的合成法として採用され、現在に至っている。新しい製造法の開発は芳香族系高分子の製造原価の低減に寄与する点で重要であり、また一方で、将来の高性能高分子の創製にはさらに新しい合成化学的手法の開発も欠かせない。このような観点から芳香族系高分子の新しい合成法について論ずる。

耐熱性高分子や高強度・高弾性率芳香族系高分子の実用化に際しては、上述の合成、製造上の問題のみならず、成形技術が重要な役割を果たしている。ことに、高強度・高弾性率の発現には支配的な役割を果たしているといっても過言ではなく、熔融液晶性ポリマーの成形の際の磁場配向技術や、分子複合体の作製法などは新しい独特の技術として重要である。また、芳香族系高分子から超薄膜を得るためには、合成と薄膜化を一体化して考えるほうがよく、この考え方にそった Langmuir-Blodgett 法の応用は将来指向の薄膜化技術として重要性が大きい。本書では新しい成形法とともに、このような独特の成形技術についても紹介する。

1・4 高機能性材料としての芳香族系高分子

上述のような耐熱性や高機械特性といった性能面での特徴に加えて、芳香族系高分子には機能面でも期待される特性がいくつか知られている。その一つに電気・電子機能である導電性がある。最近注目を集めている導電性高分子は、ポリアセチレンを除けば芳香族系高分子であり、高導電性や酸化還元能などの点で機能性材料として期待がもたれている。また、光機能として光電変換能や非線形光学効果などを有する芳香族系高分子にも関心が寄せられている。これらの導電性高分子、光電変換素子、非線形光学素子などは、芳香族系高分子のもつ能動的機能を利用したものとして重要である。

一方、芳香族系高分子のもつ性能の高さを機能性材料に利用したものも、いくつか知られている。まず、芳香族系高分子の耐熱性をフォトレジストに利用したものとして耐熱性ポリイミドフォトレジストがあげられるが、これはすでに実用化されている。また、逆浸透膜や気体透過分離膜などにおける芳香族系高分子の役割は大きく、その耐熱性と力学特性が存分に活用されており、すでにアラミド、ポリイミド、複素環状高分子などからなる耐熱性高効率分離膜が実用化されている。さらに、フォトケミカルホールバーニング (PHB) のマトリックス材料は、芳香族系高分子の耐熱性 (高温での剛直性) を利用したものといえる。このように芳香族系高分子は高機能性材料としても大きな展開をみせはじめており、芳香族系高分子の機能性材料としての設計指針などについても本書の中で論ずる。