

# 熱硬化性ポリイミド

# BANI

Bisallylnadic Imide



〒104-0032 東京都中央区八丁堀2-25-10

**丸善石油化学株式会社**

樹脂化成品本部 機能化学品部

Tel 03-3552-9371

Fax 03-5766-8395

# 熱硬化性ポリイミド

## はじめに

熱硬化性ポリイミドは、末端に不飽和基を有する低分子量、低粘性のモノマー又はオリゴマーの付加反応、ラジカル反応による三次元架橋で得られるため、線状（熱可塑性、非熱可塑性）ポリイミドよりも加工が容易である。耐熱性は非熱可塑性ポリイミドに比べてやや劣るが、良好な高温特性（200～400℃）を示し、硬化に際してボイドやクラックの発生が少ないため、成形材料や複合材料及び積層材料のマトリックス樹脂として優れた特性を有している。

代表的な熱硬化性ポリイミドには、末端ナジック酸型（PMR）、末端アセチレン型及びビスマレイミド型があり、各社によって改良研究、応用研究が行われている（図1）。

ここに紹介するビスアリルナジイミド（BANI）は、ユニークな性状を持つ熱硬化性ポリイミドである。

以下に、その特徴・応用について述べる。

にアリル基を持つ付加型熱硬化性イミドモノマーである。

従来の熱硬化性ポリイミドは、種々の改良がなされ実用化に至っているが、以下のような問題も有していた。

- 1) オリゴマーの分子量やイミド化反応率による溶融粘度の調整と成形ボイドの除去が困難である。
- 2) 溶融温度と硬化反応開始温度が近いため、ゲル化時間が短い。
- 3) 300℃以上の成形条件を要するものがある。
- 4) 極性溶剤に可溶なものもあるが、汎用溶剤に高い溶解性を示すものはない。

BANIは、かさ高く比較的強固なアリルノルボルネン骨格を有しているため、融点が低く、汎用溶剤に可溶であり、他の樹脂とも良好な相溶性を示す。

## 1. ビスアリルナジイミド（BANI）の特徴

BANIは、図2に示したように無水アリルナジック酸とジアミンから合成される、脱水閉環反応が完結した両末端

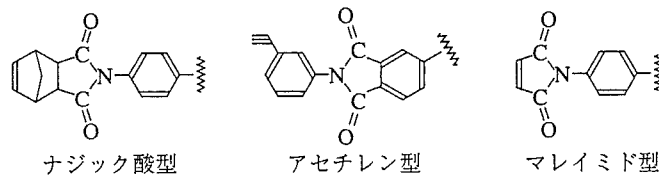


図1 熱硬化性ポリイミドの末端構造

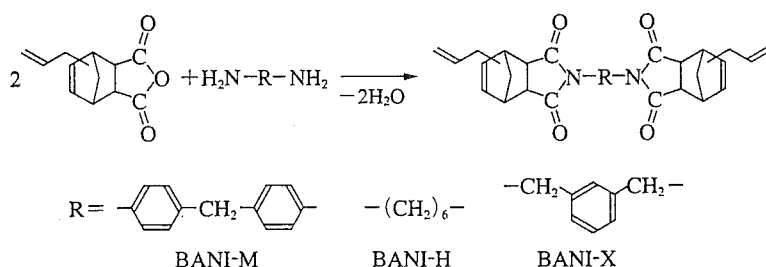


図2 BANIの基本構造

表1 BANIの代表的な性状

種類	分子量 (g/mol)	外 観	比重 (23/23℃)	引火点 (℃)	融 点 (℃)	屈折率 (—)
BANI-M	570.69	茶褐色固体	1.128	230≤	75	—
BANI-H	488.63	黄色粘稠液体	1.155	230≤ <sup>a)</sup>	Liquid	1.542 <sup>b)</sup>
BANI-X	508.61	淡黄色固体	1.213	230≤	40	—

注a) 危険物第4類第4石油類に該当。 b) 23℃。

また、硬化物は高い耐熱性を有し、接着性、電気特性に優れるという特徴を持つ。

## 2. BANI (硬化前樹脂) の特性

### 2.1 代表的性状

基本グレードはBANI-M, BANI-H及びBANI-Xの3種があり、それぞれ中心骨格にジフェニルメタン、ヘキサメチレン及びキシリレン構造を有している。これらの代表的性状を表1に示す。

他の熱硬化性ポリアイミドに比べて、低融点な樹脂であることが分かる。図3にBANI-Xの溶融粘度を示す。

溶融が始まるとともに200℃程度まで粘度は低下していくが、以降ゲル化が始まり、急激に粘度上昇する。BANIは融点と硬化開始温度の差が大きいので、作業温度範囲が広く、含浸用樹脂としても優れている。

### 2.2 溶解性、相溶性

BANIは、かさ高い構造を有した低分子量のイミドモノマーであるため、表2に示すように脂肪族炭化水素、脂肪族アルコールを除くほとんどの有機溶剤に可溶である。更に、BANI-Hはメタノールなどのアルコールにも溶解する。

ビスマレイミド型の熱硬化性ポリアイミドは、特殊な極性溶剤などにしか溶解しないのに対し、BANIは用途に応じて適切な溶剤を選択することができる。また、溶液状態で長期間保存しても結晶の析出やゲル化による樹脂性能の低下は起こらず、安定して使用でき

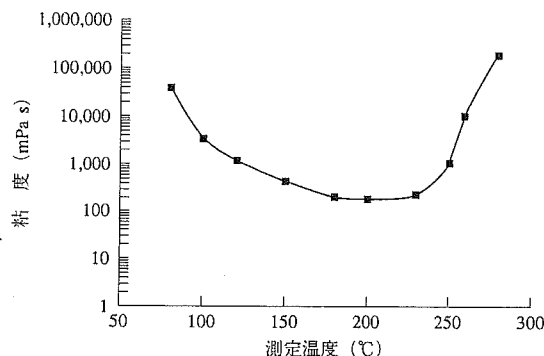


図3 BANI-Xの溶融粘度

表2 BANIの各種有機溶剤への溶解性

溶 剤	樹 脂				
	BANI-M	BANI-H	BANI-X	Polyimide Type K <sup>a)</sup>	Polyimide Type B <sup>b)</sup>
Methanol	×	○	△	×	×
Methyl ethyl ketone (MEK)	○	○	○	×	×
Tetrahydrofuran	○	○	○	△	○
n-Hexane	×	×	×	×	×
Toluene	○	○	○	×	×
Xylene	○	○	○	×	×
Cresol (mixture)	○	○	○	○	○
Acetonitrile	○	○	○	×	○
N-Methyl-2-pyrrolidone	○	○	○	○	○
N,N-Dimethylformamide (DMF)	○	○	○	○	○

条件：室温，40wt%。○：可溶，△：一部可溶，×：不溶

注a) マイケル付加型熱硬化性ポリアイミド。

b) トリアジン型熱硬化性ポリアイミド。

る。

同様にBANIは様々な樹脂に対して高い相溶性を示す。

相溶する樹脂の一例として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリレート樹脂、不飽和ポリエステル、マレイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂などの熱硬化性樹脂及びフッ素樹脂、熱可塑性ポリアイミドなどの熱可塑性樹脂やこれらのオリゴマー、プレポリマーが挙げられる。重合性の二重結合を有する樹脂とは三元共重合体を形成するが、その他の樹脂とはIPN構造を形成し、種々の特性を付与する。BANIは低融点、高溶解性であるため、加熱溶融混合、溶液混合などの方法を用いて幅広い組成で多くの樹脂とブレンド可能であり、容易に

樹脂改質、変性を行うことができる。

### 2.3 硬化機構

BANIの硬化は、アリル基及びノルボルネン骨格中の二重結合の付加反応で進行し、三元架橋構造を形成する。詳細な硬化機構については不明だが、固体<sup>13</sup>CNMRによってアリル基のエン反応が起こっていることを確認している。また、モデル化合物の反応によって、図4に示したような一部マレイミド構造を経由する機構が提案されている<sup>1)</sup>。

熱重量分析から、アリルノルボルネン骨格の逆Diels-Alder反応に由来する重量減少が認められているが、その割合は無置換のノルボルネンよりも少ない<sup>2)</sup>。

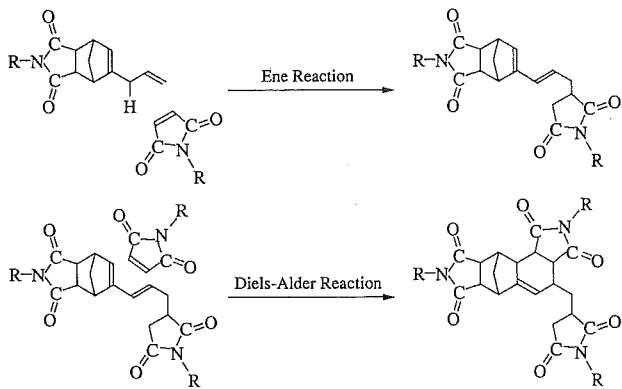


図4 BANIの硬化機構

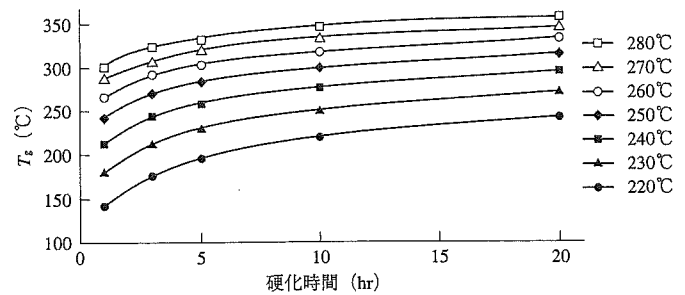


図5 BANI-Mの硬化条件と $T_g$ の関係

表3 BANI硬化物の代表的な物性

項目	単位	条件	BANI-M	BANI-H	BANI-X	Polyimide Type B <sup>a)</sup>
硬化条件	—	—	250°C×24hr			
ガラス転移温度	°C	—	339	309	308	252
荷重タワミ温度 <sup>b)</sup>	°C	—	350	307	311	250
5%重量減少温度	°C	—	440	438	437	390
線膨張係数	°C <sup>-1</sup>	25°C~ $T_g$	$5.15 \times 10^{-5}$	$6.73 \times 10^{-5}$	$4.83 \times 10^{-5}$	$5.67 \times 10^{-5}$
曲げ強さ	MPa	25°C	120	112	140	88
		250°C	68	54	95	38
曲げ弾性率	GPa	25°C	3.29	2.39	3.83	2.79
		250°C	2.90	1.97	2.49	1.10
ロックウエル硬度	HRM	—	128	123	127	124
破壊靱性値	MN/m <sup>3/2</sup>	—	0.57	0.51	0.74	—
硬化収縮率	%	—	0.8	—	—	—
吸水率 (D-24/23)	%	—	1.10	1.00	0.75	0.55
誘電率 ( $\epsilon$ )	—	25°C	3.0	2.9	3.09	3.1
1MHz	—	250°C	2.8	—	2.89	—
1kHz	—	25°C	3.27	—	3.18	—
誘電正接 ( $\tan \delta$ )	—	25°C	$1.20 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$1.11 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-3}$
1MHz	—	250°C	$0.25 \times 10^{-2}$	—	$0.10 \times 10^{-2}$	—
1kHz	—	25°C	$1.61 \times 10^{-3}$	—	$2.22 \times 10^{-3}$	—
熱伝導率	W/m·°C	23°C	—	—	0.16	—
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	—	$1.74 \times 10^{17}$	—	$9.41 \times 10^{16}$	—
表面抵抗	$\Omega$	—	$1.87 \times 10^{17}$	—	$2.81 \times 10^{17}$	—
絶縁破壊強さ	kV/mm	25°C	17.7	—	17.8	—
		250°C	—	—	17.3	—

注a) トリアジン型熱硬化性ポリアミド。

b) 高荷重法。

硬化中の揮発性物質の発生が少ないので、注型成形でもボイドのない硬化物が得られる。

## 2.4 硬化条件

BANIは通常の熱硬化性樹脂と同様に、加熱することで架橋反応が進行し、

本来の耐熱性を発揮する。従って、高温あるいは長時間の硬化を行うと、硬化物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高くなる。BANIの硬化条件と $T_g$ の関係を図5に示す。

安定した硬化物を得る条件は220°C×数時間以上であることが分かる。

## 3. BANI単独硬化物(成形体)の物性

### 3.1 代表的物性

注型成形によって作製したBANI硬化物の代表的な物性を表3に示す。

BANI硬化物は次のような特徴を有する。

#### (1) 耐熱性

ガラス転移温度及び荷重タワミ温度は310~350°C, 5%重量減少温度が440°C程度である。また、400°Cまで、分解物や揮発性不純物によるガス発生を伴わない。

#### (2) 機械的特性

曲げ強さ、弾性率、硬度及び破壊靱性値などの機械的特性は、ビスマレイミド系樹脂に比較して同等以上の性能を有する。

#### (3) 電気的特性

硬化物は脂肪族環構造の割合が高いため、良好な誘電特性を示す。絶縁破壊強さは高温下でも低下が少ない。

### 3.2 耐薬品性

硬化前のBANIは各種溶剤に高い溶解性を示すが、硬化物は多くの薬品に対して高い耐性を有している。耐薬品性の一例を表4に示す。

高度な架橋構造によって薬品に侵されにくくなっているためと考えられる。

### 3.3 薄膜特性

BANIは、成形品など比較的大きな

硬化物に成形しようとする場合には、220℃以上で数時間以上の硬化を行う必要があるが、薄膜状で硬化する場合は、更に穏和な条件で硬化する。特に塗料のように開放系で硬化を行う場合には、200℃で数10分程度の条件で強固な塗膜が形成される。BANIのクリアー膜物性を表5に示す。

BANIは金属だけでなく、エンジニアリングプラスチックへの密着性も良好である。塗膜の硬度も高いため、各種保護膜としての利用が期待される。

また、表6に示したように、塗膜の耐熱劣化試験を行った場合、空气中300℃で500時間経過後も密着性の低下は認められず、長期耐熱性に優れていることが分かる。

### 3.4 接着特性

BANIは、接着剤として使用した場合にも高い性能を発揮する。表7に軟鋼板に対するBANIのせん断接着強さを示す。

BANI (特にBANI-X) は、常温で十分な接着力を有するだけでなく、高温下でも強度の低下が少ないという特長を有している。また、図6に示したように、250℃暴露下での耐熱劣化試験では、30日経過後も初期の強度をほぼ維持している。

BANIは高温下でも安定した接着強さを有するため、耐熱性接着剤用途へ応用可能であると考えられる。

## 4. BANIの応用

前述したようにBANIモノマーは汎用溶剤への溶解性、多くの樹脂との相溶性に優れており、硬化物は良好な特性を有している。これらの特長は、単独での使用のみならず、溶液状態及びブレンド物として応用する場合の作業性、生産性に優れていることを示唆している。特に、樹脂改質剤、耐熱塗料及び各種コーティング材料、耐熱接着剤、などへの用途展開を目指している。

表4 BANI硬化物の耐薬品性

種類	20wt% 硫酸	20wt% NaOHaq	Methanol	Xylene	MEK	DMF	灯油
BANI-M	○	○	○	○	○	○	○
BANI-H	○	○	○	○	○	○	○

試験片：250℃×24hr硬化物 (50×50×4mm)、室温下、7日浸漬  
判定基準：○ 試験後に試験片及び試験液の双方の外観に変化が認められない。

表5 BANIのクリアー膜物性

項目	被塗物	BANI-M		BANI-H	BANI-X
		200℃×20min	250℃×60min	200℃×20min	200℃×20min
密着性	軟鋼板	○	○	○	○
	アルミ	○	○	○	○
	PAI	○	—	○	○
	PEI	○	—	○	○
	PEEK	○	—	○	○
	PES	○	—	○	○
鉛筆硬度	軟鋼板	3H	7H	3H	2H
	アルミ	2H		2H	3H

膜厚：10~15 μm  
試験方法：密着性 JIS K 5400 (1mm基準目)  
硬度 JIS K 5400 (手かき法、擦り傷で評価)

表6 BANIクリアー膜の耐熱密着性

項目	暴露条件		
	200℃×1,000hr	250℃×500hr	300℃×500hr
BANI-X	○	○	○

被塗物：軟鋼板、硬化条件：200℃×20min

表7 BANIの接着特性

種類	接着条件			せん断接着強さ <sup>a)</sup>	
	溶媒	乾燥条件	硬化条件 (クリップ加圧)	25℃ (MPa)	250℃ (MPa)
BANI-X	MEK	160℃×20min	250℃×3hr	19.8	15.4
BANI-M	MEK	160℃×20min	250℃×3hr	16.3	9.5

注a) 被着物：軟鋼板/軟鋼板

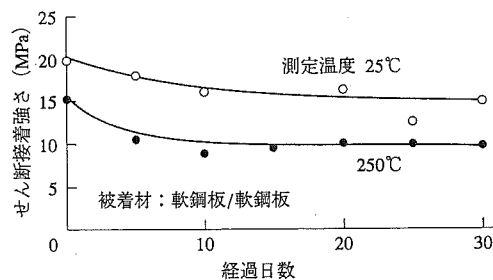


図6 BANI-Xの250℃での耐熱劣化

表8 BANI/エポキシ系硬化物の物性

項目	単位	EP828/BANI-X=80/20	EP828
ガラス転移温度	℃	174	156
曲げ強さ	MPa	140	116
曲げ弾性率	GPa	2.37	2.11

硬化条件：120℃×1hr+150℃×1hr+200℃×24hr  
オニウム塩系硬化触媒使用

#### 4.1 樹脂改質，変性

BANIは多くの樹脂と良好な相溶性を示し、ブレンド・アロイ化による改質が可能である。特に（熱）硬化性樹脂とのブレンド系では均一な硬化物を与え、耐熱性をはじめとする数々の特性を付与することができる。ここでは、接着剤や複合材料など、利用形態や応用分野の類似している点が多いエポキシ樹脂の改質を中心に述べる。

BANIとエポキシ樹脂とのブレンド系は最も相性が良く、IPN構造を有した硬化物が得られる。＜エピコート828＞単独とBANI-Xブレンド系の硬化物の物性比較を表8に示す。

BANI-Xをブレンドすることによって、ガラス転移温度及び曲げ特性が向上し、耐熱性、強度が改善されたことが分かる。成形体のみならず、エポキシ樹脂が応用されるほとんどの用途に対して効果を発揮し、双方の樹脂の特長を生かした応用が可能である。

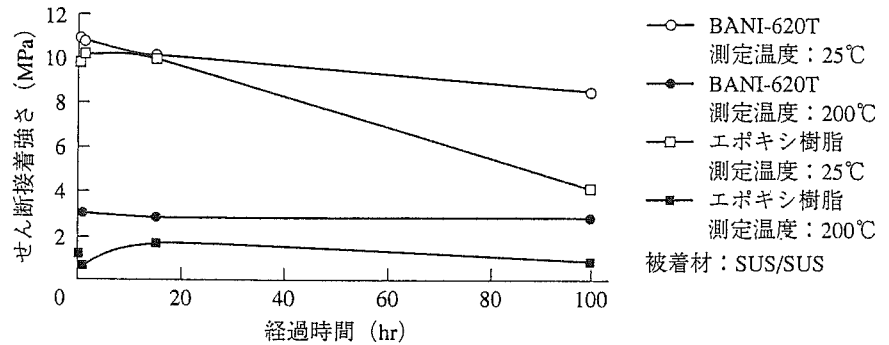
例えば、大型高压回転機に用いられるコイル含浸用エポキシ・ポリエステル樹脂にBANIを配合することにより、長期耐熱性、絶縁破壊強さの向上及び保存寿命の延長効果が認められ、実用化されている。

#### 4.2 耐熱接着剤

BANIは単独でも十分な接着力を示すが、エポキシ樹脂と組合せることでエポキシ樹脂と同等の作業性で、高耐熱の接着剤とすることができる。

潜在性硬化剤を含有した一液型エポキシ樹脂をBANIで変性した耐熱接着剤BANI-620Tの例を図7に示す。

BANI-620Tで接着した場合には、250℃×100hr暴露後でも接着力の低下が非常に少なく、長期耐熱性が向上したことが分かる。BANI-620Tは、大型ディーゼルエンジンのセミメタルコアタイプガスケット用接着剤として採用されている（図8）。



接着条件/圧着条件：0.39MPa×3min, 200℃  
硬化条件：200℃×15min

図7 BANI-620Tの250℃暴露下でのせん断接着強さ

電子材料用途では、エポキシ系導電性接着剤にBANIを配合することにより、耐熱性及び高温時の接着強さ改善の検討もなされている。

また、半導体装置の高密度実装方式の一つである、LOC (Lead on Chip) 構造パッケージの半導体チップとリー

ドフレームを固定する接着テープの耐熱接着剤としても応用されている。熱可塑性ポリイミドにBANIを添加することで、接着時の流動性の付与と接着温度の低下が可能となり、しかも、高温での接着力が保持されることが認められている。

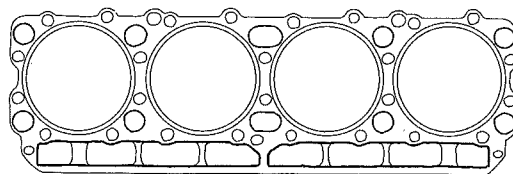


図8 セミメタルコアタイプガスケット (東京ガスケット工業(株)提供)

### 4.3 塗料, コーティング材料, その他

BANIは、硬化が進行すると褐色を呈するので白系の塗料への応用は難しいが、汎用溶剤に高い溶解性を示すため、既存の塗料へ容易に混合可能で、耐熱性、硬度、密着性などの特性を付与することができる。

例えば、シリコン系塗料及びフッ素系塗料にBANIを配合した場合は、密着性、耐屈曲性、硬度が改善され、塗膜性能が向上する。これらの成果をもとに、オキツモ(株)によって耐汚染性耐熱塗料<ナヴァロン>601, NLF-9001 (プラスチック塗料)として実用化されている。

BANIは多くの基材との密着性に優れるため、各種プラスチック塗装や耐熱性絶縁保護膜として、マグネットのコーティングなどに応用可能である。

また、BANIは樹脂固形分濃度の高いエマルションを作製することが可能である。各特性は溶剤系とほぼ同等の値を示すため、水系塗料、コーティング材料、接着剤などへの応用展開も期待される。

### おわりに

以上、熱硬化性イミド樹脂BANIについて簡単に紹介した。BANIの応用は緒についたばかりであり、様々なユーザーニーズに対応すべく改良を心がけ、更には応用展開をきめ細やかに行うことを心がけている。新しい素材としてのBANIの機能を、新製品開発の一助としていただければ幸いである。

### 参 考 文 献

- 1) A.Renner, A.Kramer, "Allylnadic-Imides: A New Class of Heat-Resistant Thermosets," *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 27, 1301 (1989).
- 2) C.T.Vijayakumar, K.Lederer, "Thermogravimetric Study of Nadic-, Methylnadidic-, and Allylnadic-Bisimide Monomers," *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 27, 929 (1991).
- 3) 特開平8-245942.

### ●Key Words

#### IPN (Interpenetrating Polymer Networks : 相互侵入高分子網目) 構造

高分子網目の人為的な重なり合いを利用したポリマーブレンドの一種。各々の成分ポリマー(網目鎖)が互いに絡み合った構造をしているため、分子鎖の相溶性向上、網目密度の増加や相関結合力の増大などにより、通常のブレンドでは得られない特性を付与することが可能となる。