耐熱性熱可塑性樹脂

坂本國輔 Kunisuke Sakamoto, 三菱化成工業(株)

1. は じ め に

人間の欲求はとどまるところを知らない。プラスチックの世界でも例外ではなく、昨今はプラスチックでありながらプラスチックでない物性が要求されている。絶縁材として重宝がられてきた高分子に、導電性を持たせようとしたり、アルミニウムなみの力学的性質の高分子の開発に、国をあげてとりくんでいる世の中である。

耐熱性についても同様である。プラスチックは火や熱に弱いものだという常識が、今ではテフロン被覆のフライパンが身近な例であるし、自動車の軽量化で高温にさらされるエンジンまわりにもプラスチック化が試みられている¹⁾。耐熱性は、もともと米ソの軍事競争に端を発し、性能追求研究が推進されてきたが、近年の動向は電子産業など民需隆盛にともなって、研究の方向は経済性をもめざした傾向を強めており、熱可塑性で耐熱性のある素材のいくつかは世の中に出てきた。ポリアミドイミド系、芳香族ポリエステル系、ポリエーテル、ケトン系、ポリスルホン系、ポリフェニレンオキッド、ポリフェニレンスルフィド系、それに古くからのフッ素樹脂などもある。最も新しくはサーモトロピックポリエステルの液晶がある。

2. 耐熱性、流動性

2-1. 耐熱性の目安

プラスチックは加熱されると、ふくれ、ねじれなどの外観の変化、また相変化に伴う力学的性質の急変、空気中の酸素による表面の劣化や燃焼などの現象を起こす。これらの現象を本質的に捉えていくには物理的、化学的両面から考える必要がある。本稿では実用面を加味して、それぞれ熱変形温度(HDT)とUL温度指数をとりあげた。長期使用を考える場合は、これらの二つの尺度を同時に満たさなければならない。

Thermally Stable Thermoplastic Polymers

HDTは一定荷重をかけた時、変形が始まる時の温度である。また、UL温度指数は長期にわたる安定性の目安であり、10万時間、その温度に保ち、物性がもとの半分になる時の温度である。両者には必ずしも相関関係はない。

2-2. 物性と分子構造

耐熱性はガラス繊維(GF)をはじめ無機充てん剤の混入により大幅に改良することができるが、本質的にはマトリックス樹脂の持つガラス転移点(T_g)や融点(T_m)によって決まる。それらは当然、分子構造と関係があり、耐熱性高分子として共通した特徴をいくつかもっている。

(1) 熱変形温度(HDT)

非晶性高分子と結晶性高分子では使用温度範囲に根本的な差があり、分子設計においてはこれを十分に考慮する必要がある。

連続使用温度(T_{cs})と T_g の間にはおよそ次の関係がある²⁾。 T_{cs} は非晶性高分子の場合 T_g より25°Cから75°C低いのに対し、逆に結晶性高分子では10°Cから50°C高くなっている。これは結晶部分が変形を妨げているためであるが T_m が高すぎては成形が難しくなるため、熱的性質と成形加工性のバランスを考えなければならない。一方、耐熱性高分子の熱特性を上げるためには熔融エンタルピー変化(ΔH)を大きくし、熔融エントロピー変化(ΔS)を小さくすればよい。この方向が T_g を上げる方向とも

坂本國輔 三菱化成工業(株)総合研究所樹脂研究所(227 横浜市緑区鴨志田 1000) 部長研究員 工博
昭和34年京大工学部工業化学科修士課程修了。34年三菱化成入社、現在に至る。研究歴は、ポリエステルフィルムの製膜研究、ポリエチレン融液のレオロジー、専門はレオロジー、延伸。現在、高分子基盤技術研究組合研究開発委員長
<趣味>囲碁、読書、登山

一致している。 ΔH を大きくするためには分子間相互作用を強め、 ΔS を大きくするためには対称性の良い分子構造や主鎖に剛直性を与えるような構造単位を考えればよい。すなわち二重結合などによる内部回転の障害、置換基による位置障害、極性基による相互作用、芳香族環や複素環などの導入がある。

(2) UL 温度指数

耐熱性高分子は高温に長期間耐え、物性に变化のないことが要求される。そのためには次のような化学的に安定な分子構造を持つ必要がある⁹⁾。

- ① 分子を結合している原子間エネルギーの大きいもの。
- ② 分子量低下の起こりにくい構造。たとえばラダーポリマーの場合、主鎖構造の一部が切れても分子量は低下しない。また、化学橋かけが生じて、強度の上昇がみられるポリフェニレンスルフィドのようなものがある。
- ③ 水素結合を含まないもの。その典型的例がテフロンである。これは軟化点は低い、長期劣化の点では優れ、燃えやすさの目安である酸素指数は抜群に優れている。

(3) 成形性

耐熱性を向上させる方向は分子の曲屈性をなくしたり、分子間の相互作用を上げる方向であるが、分子が剛直になればなるほど、熔融粘度が高くなり流れにくくなる。いわゆる二律背反の現象を示す。たとえば Vespel のような本格的ポリイミド樹脂では圧縮成形で固める程度しか成形の方法がない。本稿でとりあげる、いわゆる耐熱性熱可塑性樹脂は流れにくいけれども、成形温度を上げれば流動性が良くなり、射出成形が可能になるものである。しかし射出樹脂の温度を上げるにはエネルギー的に負担がかかる。材料面からみても、高温にすれば素材が熱分解を起こして成形物の物性低下を招くため、これにも限度がある。一般に結晶性高分子では成形温度の下限は T_m より 30°C 高く、非晶性高分子では T_g より 100°C 高いのが良い。またいずれの場合も射出樹脂温度は熱分解温度より 50°C 低いものが好ましい。現状の耐熱性熱可塑性樹脂の場合、射出成形における樹脂温度の上限は 400°C 近辺であり、結晶性高分子の場合 T_m が 370°C 、非晶性高分子の場合は T_g が 300°C が限度であろう²⁾。ただしポリアリレートの中には例外があり、サーモトロピック液晶構造を持つため、 T_m より射出樹脂温度の低いものがある。

流れにくい耐熱性樹脂を一般の成形法で、また上記の条件下で、いかにうまく成形するかが長年の課題であり、それに対して多くの工夫がなされてきた。その

試みとして分子量を低くして流れやすくする方法や耐熱性を少々犠牲にしても主鎖の中に屈曲しやすい分子構造、たとえばエーテルやスルフィド結合を導入したり、また規則性を乱すために共重合成分を入れる方法が試みられている。

分子量を単に低くするだけでは、他の物性、特に力学的物性を低下させるため、さらに工夫する必要がある。ポリアミドイミドの代表例であるトーロンは重合やポリアミド酸の反応を完結させず、射出成形に適した熔融粘度を持つように分子量を制御した素材をユーザーに供給している。これを射出成形した後、成形物を熱処理し、反応過程でできる水分をとばして反応を完結させる。

他方、成形後に反応しなくてもよい樹脂の場合には、初めから流動しやすいように設計しなければならない。芳香族ポリエスルの代表例であるエコノールでは *p*-ヒドロキシ安息香酸の重合体に、秩序を乱し結晶化を抑える共重合成分を導入し、射出成形を可能にしている。

3. 耐熱性熱可塑性樹脂

現在上市されている各種耐熱性熱可塑性樹脂の物性とその比較のために汎用樹脂、汎用エンジニアリングプラスチック、そして熱可塑性ではない耐熱性樹脂の代表例の、いくつかの物性を表 1 にあわせて示したり⁴⁾。PPS を除き、すべて生樹脂で物性を比較した。しかし PPS のみは T_g が低く、GF 入りだけが市販されている。他の樹脂も GF が入れれば HDT や一部の力学的性質は良くなる。

耐熱性樹脂の範ちゅうに入るものは熱的性質はいうに及ばず酸素指数も高く、特にテフロン の場合は 95 % もある。また強度や弾性率についても一般に高い値を示している。中でも T_g の高い素材は摺動部品の素材として適性している。摺動部品は摩擦熱の発生により常にかかなりの高温にさらされるが、これを用いたものは軟化や粘着を起こすこともなく使用に耐えることができる。そのためグラファイトなどの固体潤滑剤を混入するなどして、無潤滑摺動部品の素材としてその特長を存分に発揮している。表 1 には耐熱性熱可塑性樹脂として必要最少限の物性を示したが、その他の物性の中で特に実用上重要な寸法安定性について少し説明を加える。一般に耐熱性熱可塑性樹脂は成形温度が高いが固化する温度も高いので金型寸法への忠実度が良く一般のエンジニアリングプラスチック相当である。精密部品においては成形品の水分吸収による寸法変化が問題になる。この点、ポリアミド系やポリイミド系よりエコノールや PPS などは有利である。また

耐薬品性に優れたものが多い

耐熱性熱可塑性樹脂には、これらの優れた力学的、熱的および電気的性質と成形性の特長を生かした多くの特殊用途がある。たとえば配線基盤、耐熱ソケット、精密コネクタなどの電子電気機器の部品、無潤滑の摺動部品、高温での耐クリープ性を生かしたシールや弁座、自動車の軽量化のためのエンジンまわり、宇宙、航空用機器の各種部品、そして耐薬品性を生かした容器などがある。

一方、耐熱性樹脂は共通して成形が難しく、射出成形における樹脂温度は汎用樹脂や通常のエンジニアリングプラスチックに比較して数十℃から百数十℃

も高く、Vespelに至ってはほとんど流れない。さらに決定的に汎用樹脂と異なるところは価格であり、1～2けたの差がついている。耐熱性樹脂はきわめて高性能でありながら需要が伸びないのはこの点にあるといえる。図1はアメリカにおける樹脂の価格と需要量との関係を示したものであり、この間の事情を良く物語っている⁵⁾。これらの樹脂は価格も含めて適材適所を選ぶべきであり、それぞれの場合に応じて使い分ける必要がある。

4. 重合関係

重合面において新しい素材を開発する研究と並行して、原料・プロセス両面においての合理化を目指した研究が既存の耐熱性樹脂について行なわれている。以下に、ごく最近の文献や特許面から伺い知れる代表例のいくつかを簡単に紹介する。

PPSの製造においては、一般にPhillips法で $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を反応試薬として使うが、これに含まれる結晶水が重合度をあげるのに大きく邪魔をしている。最近、呉羽化学⁶⁾は Na_2S をアモルファス化して溶媒に溶かし容易に重合度をあげ、また着色の少ない物を得る方法を見出した。

PEEKやPEKは、その価格が高いため各所で合理化の研究が盛んに行なわれている。ICI⁷⁾は4-(4-フェノキシ)フェノキシ安息香酸を触媒を兼ねた $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の溶媒の中で重合する方法を見つけ、Raychem⁸⁾は安いジフェニルエーテルを出発原料にして

図1 プラスチックの価格と生産量の関係⁵⁾

表1 物性表

PAI: ポリアミドイミド(トーロン 4203 L),
PAR 1: ポリアリレート(Uポリマー), PAR
2: ポリアリレート(エコノール E 2000),
PAR 3: ポリアリレート(Zydar SRT 300),
PAS: ポリアリールスルホン(Radel A 400),
PEI: ポリエーテルイミド(ウルテム 1000),
PEEK: ポリエーテルエーテルケトン(450
G), PEK: ポリエーテルケトン, PES: ポ
リエーテルスルホン(4100 G), PPO: 変性
PPO(ノリル SEIJ), PPS: ポリフェニレン
スルフィド(Ryton R 4), PI: ポリイミド
(VespeI), PTFE: ポリテトラフルオロエチ
レン(テフロン), N 6: ナイロン 6, PC:
ポリカーボネート, HDPE: 高密度ポリエチ
レン, POM: ポリオキシメチレン, PS: 耐
熱性ポリスチレン.

BF₃, HF, ClCOSEt の中で PEK をつくる方法を、また三菱化成⁹⁾は COCl₂ とジフェニルエーテルとを出発原料として、直接 PEK をつくる方法を報告している。

Uポリマーについては、ユニチカが界面重合法をとっているが Fucker¹⁰⁾ はパント押出機の中で熔融重合反応させる方法を見出した。

PES の製造においては、ビスフェノールの K 塩を使用した従来法では、生成する KCl の処理が必要であるが、K の部分を (CH₃)₃Si で置き換えたシリル化ビスフェノールを使うと低沸点の (CH₃)₃Cl が副生物としてでき、その除去が容易になる¹¹⁾

PPO については電解重合などの基礎的研究が行なわれている¹²⁾。

5. 今後の方向

耐熱性と成形加工性の間には、ほぼ二律背反的な関係がある。従来の考え方に固執していたのでは、限られた範囲での改良研究しかありえない。画期的な展開には何らかの新しい試みが必要である。

その一例は高分子液晶のレオロジカルな特異現象を応用した成形法の研究である。耐熱性が損なわれるのを避けながら、高分子液晶の流動挙動を利用するのである。PET と *p*-ヒドロキシ安息香酸の共重合体(Eastman Kodak ポリエステル系高分子液晶)では、PET 40% の組成比で粘度が極端に下がるところがある¹³⁾。最近発表された Dartco の Zydar¹⁴⁾ はテレフ

タル酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ビフェノールを原料にしたサーモトロピック液晶ポリエステルであるが、耐熱性はもちろん力学的特性も優れている。

耐熱性は樹脂価格と反比例する関係にある。耐熱樹脂の市場確立を成功させるには、物性もさながら価格が重要因子となっている。安い原料、プロセスの簡略化を工夫して耐熱性熱可塑性樹脂をいかに安価に供給するかが期待のひとつとなっている。

文 献

- 1) *Design News*, Feb. 20. 46 (1984)
- 2) 綾 敏彦: 第 16 回プラスチック材料工学研究会予稿集, 10 (1983)
- 3) 倉田正也: 理想に挑む非金属, 工業調査会(1981) p. 87
- 4) 各社のカタログおよびプラスチックエージ
- 5) *Chemical Week*, July 11, 28 (1984)
- 6) 特開昭 59-109523 (呉羽化学)
- 7) 特開昭 58-208320 (ICI)
- 8) 特開昭 58-17118 (Raychem)
- 9) 特開昭 60-72923 (三菱化成)
- 10) 特開昭 57-149327 (Fucker)
- 11) H. R. Kricheldorf, G. Bier: *Polymer*, **25**, 1511 (1984)
- 12) E. Tuchida, H. Nishide, T. Maekawa: *J. Macromol. Sci., A* **21**, 1081 (1984)
- 13) W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss: *J. Polym. Sci.*, **14**, 2043 (1976)
- 14) *Plastic World*, Dec., 9, and 71 (1984)