スーパーエンブラの代表格 PPS

スーパーエンブラの アロイ化

田中 千秋

Chiaki Tanaka, 東レ(株)高分子研究所

1. はじめに

技術革新が活発に進むところには必ず新素材があり、新素材なくして技術革新は望めないと言っても過言ではなからう。エレクトロニクスや航空・宇宙産業といった先端技術分野においては、ニーズがますます多様化・高度化し、従来のプラスチックでは考えられなかったような高性能のエンジニアリングプラスチック（エンブラ）の誕生を促してきた。特に常用可能温度が150°C以上のエンブラはスーパーエンブラとよばれ、液晶ポリアリレート、ポリアリールエーテルケトン、ポリアリーレンスルフィド、ポリイミドなどのスーパーエンブラは学術的にも工業的にも研究開発が活発に続けられており、次々に新素材が生まれている。しかし、スーパーエンブラの領域においても、新ポリマーの合成とともに、最近になってアロイ化技術の利用により工業的な利用価値を高める試みがにわかに活況を呈してきた。ここではスーパーエンブラに特徴的なアロイ化の技術開発動向を眺めてみることにする。

2. スーパーエンブラアロイ系の特徴

ポリマーアロイの最近の技術進歩については多くの総説類があるので、それらを参考にさせていただきたい^{1)~4)}。ポリマーアロイの目的は多種多様であるが、その代表例を表1にまとめた。古くから知られるABSやハイインパクトポリスチレン(HIPS)、さらに最近の開発競争の嚆矢となった自動車外板用アロイのポリアミド/PPO、PBT/PCなど、いずれもポリマーアロイ系高性能新材料であり、A-1に分類される。その利用目的と応用範囲は広がっているとはいえ、一般のプラスチック材料ではやはりA-1が主流であり、A-2、Bがこれに次ぐ。ところが、スーパーエンブラは特異的に高い物性をもつかわりに、物性のバランスが悪かったり、成形が難しく、高価というのが一般で

ある。スーパーエンブラをもっと使いやすいものにすることが、アロイ化技術に注目が集まった理由である。すなわち、スーパーエンブラアロイではCやBがアロイ化の重要なねらいとなっていることが特徴といえる。スーパーエンブラこそアロイ化技術開発を最も必要とする材料分野かもしれない。

3. 素材別スーパーエンブラアロイ

3-1. 非晶ポリアリレート (PAr)

ビスフェノール A とテレフタル酸、イソフタル酸から成る PAr は、耐候性や耐衝撃性に優れる透明耐熱樹脂 ($T_g=193^\circ\text{C}$) であるが、アロイ化改質が進んでいる。PAr は PET、PBT、PC とは相溶系を形成し、その他のポリスチレンなどとは非相溶系を形成する⁵⁾が、おのおののアロイが工業化されている⁶⁾。PAr/PET は PAr の特性を生かしつつ、PET により耐薬品性や成形性、経済性の改善を図ったものである。非相溶系アロイとしてはフッ素樹脂やポリアミド (PA) とのアロイが知られる。前者はフッ素樹脂少量添加による PAr の摺動性改良であるが、後者は PA/PPO と同様の設計思想であり、高 T_g の PAr をフィラーとして PA マトリックス中に分散させて自動車外板用を目指している⁷⁾。

3-2. ポリスルホン (PSF)

PSF は特に耐水性に優れた耐熱透明樹脂 ($T_g=174^\circ\text{C}$) であるが、高価であり、また加工性がよくな

田中千秋 東レ(株)高分子研究所樹脂研究室 (455 名古屋港区大江町 9-1) 室長
1966 年京大工学部工業化学科卒、1968 年大学院工学研究科修士課程修了、1968 年東レ(株)入社。耐熱性高分子、熱可塑性エラストマの研究開発に従事。専門は高分子合成。
＜趣味＞本を買う、山を歩く、スポーツをする (野球、スキーなど)

表 1 ポリマーアロイの目的代表例

A. 物 性		
A-1	高性能化	耐衝撃性, タフネス, 高強度, 高弾性率, 寸法安定性, 耐熱性(T_g , HDT), 難燃性, 耐薬品性
A-2	機能性付与	制電性, ガス透過性, 潤滑性, 接着性, メッキ性, 透明性, 柔軟性(可塑化), 生体適合性
B. 成形加工性改善		
		溶融粘度, 流動性, 成形温度, 結晶性(固化速度), ヒートサグ, 離型性, ウェルド強度
C. 経済性改善		

いので ABS とのブレンドによる改良が試みられている。逆に ABS からみれば耐熱性が大幅に向上する。Amoco 社から“Mindel”として A シリーズ (ABS とのアロイ), B シリーズ (PBT とのアロイ) などが工業化されている⁸⁾。

3-3. ポリフェニレンスルフィド (PPS)

PPS は耐熱性, 高剛性・寸法安定性, 耐薬品性, 難燃性などの特徴を生かして第 6 の汎用エンブラとよばれるほど需要を伸ばしてきた。その一方では耐衝撃性, 接着性, 摺動性などの欠点も指摘されており, 工業的にはポリマーアロイ改質の意義が大きく, 多数の特許出願がなされている。しかし, PPS は高融点結晶性ポリマーであるため, 高温の混練熱履歴に耐えるポリマーであること, SP 値が 12.5 と高く, 単純なブレンドでは相溶性のよいポリマーの種類に限られること, さらに反応性の構造単位を持たないため化学変性による活性基の導入が比較的難しいことなど, PPS のアロイ化にはさまざまな工夫が必要となる。フッ素樹脂, PPO, PSF, PC, PA, ポリオレフィン, ポリエステルなどとの 2 成分系アロイが検討され, 近年では多成分系アロイへと開発が進んでいる⁹⁾。工業化されたものとしては, 摺動用途向けのフッ素樹脂とのアロイ, PPS とナイロンの両者の特徴を生かした PA/PPS アロイ, グリシジル基含有ポリオレフィン共重合体ブレンドによる高衝撃, 柔軟 PPS などがあげられる。PPS にエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂を IPN 化して強靱な成形材料とした例もある⁹⁾。

学術的な研究例は少なく, PPS を HDPE や PET, PS とブレンドした際の結晶化挙動がどのように変化するかを検討されているくらいである^{10), 11)}。

3-4. 液晶ポリマー (LCP)

LCP としてはリオトロピック液晶状態を利用する

アラミド繊維“Kevlar”の歴史が古いが, プラスチック用途においてはポリ(*p*-オキシベンゾエート)(POB)系ポリアリレートがサーモトロピック液晶状態を経て高強度高弾性率成形体を与えることが発見されてからであり, まだ 10 年にも満たない。しかし今やプラスチックの限界を大きく超える可能性が最も高い材料として脚光を浴びており, すでに 10 社以上の企業が工業化を発表した。いずれも POB を主鎖に含む共重合ポリアリレートであり, 耐熱性の高いものから, I 型 (ビフェノール共重合体), II 型 (オキシナフトエ酸共重合体), III 型 (PET 共重合体) に大別される。

液晶ポリアリレートは自己補強性があり, ガラス繊維などを配合しなくても 20~50 GPa という極めて高い弾性率をもつこと, 金属並みの低い線膨張係数を示すなど, 従来のプラスチックでは考えられなかったような特性をもっている。成形時のせん断により液晶配向状態を形成して粘度が急激に低下し, 射出成形性に優れていることも他のスーパーエンブラ類とは様相が異なる。さらに, 耐熱性や化学的耐性, 耐衝撃性など多くの物性においても卓越している。しかし, 一方では液晶ポリマーの本質にかかわって, 成形品物性に異方性が生じるため流れに直角方向の力学特性が低いこと, フィブリル化しやすいことなどの大きな欠陥がある。高価であることも問題点となっている。

したがって LCP の分野では, LCP の顕著な特徴を生かして, (1) LCP を少量成分として用いてプラスチックの物性や成形性を変えようとする試みや, (2) 異種ポリマーを LCP にアロイ化することによって LCP の欠陥を改良する試みが極めて活発に行われている^{12), 13)}。

LCP によるプラスチックの特性改善の中で最も代表的には, いわゆるモレキュラーコンポジットの考えで, 弾性率や線膨張係数を改善しようとするものである。ガラス繊維強化よりスクリュモ耗が小さい, 粘度が低く押出しや射出成形が容易, 得られた成形品の比重が小さいなどの長所が生まれる。PBT¹⁴⁾, PET¹⁵⁾, PC¹⁶⁾, PS¹⁷⁾ などでもその効果が確認されており, 弾性率向上効果とモルホロジーとの相関が調べられている。LCP はこれらのマトリックスポリマーとは非相溶であって, 延伸や配向でフィブリル化し, なおかつ界面では強い接着力を有することが物性発現のポイントのようである。G. Kiss¹⁸⁾ はさらにマトリックスポリマーの種類を PES, PEEK, PEI などまで拡張し, マトリックスポリマーの機械的性質が LCP によりどのように改善されるかを詳細に検討した。押出しストランド中に, LCP が高アスペクト比で流動

方向に、補強繊維状に配置されていることが観察された。このように押し出しや射出成形時に補強繊維状構造が形成されることから“*in situ composites*”とよばれる。

LCP の溶融粘度が低いことは先に説明したが、LCP と異種ポリマーのポリマーアロイ系においても著しい減粘現象が見られることは驚くべきことである。例えば非晶ポリアミド (“Trogamid T”) に LCP を 5% 添加することにより、粘度は約 1/20~1/25 に低下する。そしてブレンド物の粘度は、PA と LCP のいずれよりもずっと低い (図 1)¹⁹⁾。LCP とナイロン 12 のブレンド系においても同様の減粘効果が観察され、少量の LCP ドメインがナイロンマトリックス相中に分散し、ナイロン分子に対して潤滑剤のような役割を果たしているためと推定されている^{20),21)}。このように LCP は種々のプラスチックに対しガラス繊維強化より好ましい結果を与えるので、あとはいかにコストダウンしうるかにかかっている¹⁸⁾。

一方、LCP の特徴をそのまま生かして、異方性が大きくフィブリル化しやすいなどの欠点を改善することに関しては、アロイによる解決はまだなされていない。ポリマーアロイによって LCP の 2 軸延伸フィルムができたという雑誌記事もあったが詳細は不明である。それよりむしろ、LCP の分子配向方向と直角の方向の低い力学特性を、橋かけ高分子との IPN 化により改良しようという試みが注目される²²⁾。

3-5. ポリアリーレンエーテルケトン (PAEK 系)

PAEK としては ICI の PEEK ((1) 式) のみが上市されていたが、最近になってエーテル対ケトンの比や連結順序の異なる PEK, PEKK, PEKEKK などが開発され、本格的に需要を伸ばす勢いが生まれてきた。PEEK は高融点 (334°C) で T_g も比較的高く (145°C)、耐熱性、化学的耐性、耐疲労性などを生かして自動車、航空・宇宙、原子力、半導体産業など幅広い適用性を有するが、成形加工面での低流動性、樹脂価格が高いこと、さらには耐熱性ポリマーとしては T_g がやや低いことなどが市場展開の妨げになっているとされる²³⁾。

PEEK のこれらの問題を解決するために、アロイは有力な武器となりつつある。アロイ化する材料としては、PSF, PEI, PES などの非晶性の高 T_g ポリマーが提案されており、例えば PEEK/PEI (50/50) では、結晶性を損うことなく、 T_g を 180°C まで向上させることができる⁴⁾。また、PAEK 類の T_m , T_g はケ

図 1 LCP/PA アロイの溶融粘度と組成の関係¹⁹⁾

トン結合のモル分率に依存して変化し、かつエーテル/ケトンの比が一定の範囲内では isomorphism を形成することを利用し、PEEK/PEK アロイで任意に T_m , T_g を設計することが可能である²⁴⁾ (図 2)。

3-6. ポリイミド類

PEI (GE “Utem”) は T_g 217°C の非晶性耐熱ポリマーであり、PPS や PEEK のような結晶性耐熱ポリマーの改質成分 (T_g を高めて耐熱性を向上させる) としての利用と、むしろ PEI に他の熱可塑性ポリマーを改質成分として用いる二通りのアロイが検討されている。後者の例としては、耐衝撃性と成形性の改良をねらった PC アロイや、耐薬品性の改良をねらった PA アロイが工業化されている。

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物 (PMDA) とからのポリイミドは “Kapton” フィルムとして著名であるが、これと、単独では脆くて使用不能な *p*-フェニレンジアミンと PMDA からのポリイミドを前駆体溶液の状態のアロイ化することにより、剛性、引張強度の向上した PI フィルムとすることが可能である²⁵⁾。同様にポリベンツイミダゾール (PBI) とポリイミドからの耐熱性ポリマーアロイフィルムが報告されている²⁶⁾。

4. アロイ化技術の展開

前節ではポリマー素材の組み合わせに主眼をおいてスーパーエンブラのアロイを眺めてきた。ここではむ

図 2 PEEK/PEK (もしくは PEEKK) アロイの組成と融点 (a), ガラス転移点 (b) の関係

しる特殊なアロイ化技術に視点を置いて簡単に触れておきたい。

高柳と Helminiak によって独立に提唱された分子複合材料 (MC) は、アラミドや PBI を剛直補強繊維とすることで発展してきたが^{27),28)}、これらは溶媒を用いて MC を形成させる。前節で述べた LCP による *in situ composites* は、溶融ポリマー系で MC を形成させる点で実用性が一気に高まった。

熱可塑性のスーパーエンブラと、熱硬化性樹脂のアロイ化も重要な技術に発展しつつある²⁹⁾。セミ IPN 化により両者の長所を引き出さう。IPN を形成しているかどうかは不明であるが、先進複合材料分野におけるマトリックス樹脂としてもエポキシ樹脂とスーパーエンブラのアロイが検討されている。

5. おわりに

最近のポリマーアロイの技術進歩は実に目覚ましいものがある。工業的には自動車外板外装材を目指した汎用エンブラアロイが、また学術的には機能性材料を目指した相溶性ポリマーアロイが主流であるが、スーパーエンブラアロイが今後大きな発展を見せるだろう。なぜならば、第 1 にその特異な性能ゆえにアロイ化による改質成分として有用であり、第 2 には、現在スーパーエンブラの需要拡大を妨げている成形性や経済性の改善にアロイ化技術は有力な武器となると考えられるからである。

文 献

- 1) 井上 隆, 市原祥次: ポリマーアロイ, 共立出版 (1988)
- 2) 中條 澄: プラスチックスエージ, 1989(3) p. 146
- 3) L.A. Utracki: *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **22**, 27 (1984)

- 4) L.M. Robeson: *Polymer Blends and Alloys* (Tokyo, Jan. 18-21, 1988) 講演要旨集
- 5) J.I. Eguiazabal, et al.: *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 608 (1988)
- 6) 土井 治: 工業材料, **37**(6) p. 72 (1989); プラスチックス, **39**(3) p. 65 (1988)
- 7) 岡田卓二, 安江健治: プラスチックスエージ, 1987(5) p. 146 (1988)
- 8) 霜崎徳雄: プラスチックス, **40**(1) p. 131 (1989)
- 9) 鈴木松郎: プラスチックス, **39**(3) p. 73 (1988)
- 10) V.L. Shingankuli, et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 335 (1988)
- 11) V.M. Nadkarni, et al.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 547 (1987), **32**, 5817 (1986)
- 12) 原田敏彦: プラスチックスエージ, 1989(3) p. 156, 1989(4) p. 174, 1989(5) p. 168, 1989(6) p. 179
- 13) W. Brostow: *Kunststoffe*, **78**(5) 411 (1988)
- 14) M. Kimura, R.S. Porter: *J. Polym. Sci., Phys.*, **22**, 1697 (1984)
- 15) M. Amano, K. Nakagawa: *Polymer*, **28**, 263 (1987)
- 16) S.H. Jung, S.C. Kim: *Polym. J.*, **20**, 73 (1988)
- 17) A. Apicella, et al.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 600 (1986)
- 18) G. Kiss: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987)
- 19) A. Siegmann, et al.: *Polymer*, **26**, 1325 (1985)
- 20) T. Chung: *Plast. Eng.*, **43**(10) 39 (1987)
- 21) P. Edwards: *Mod. Plast. Int.*, Mar. 1989, p. 32
- 22) 鈴木康弘, 児玉峯一: *Polym. Prepr. Jpn.*, **36**, 1205 (1987), *ibid.*, **37**, 964 (1988)
- 23) 鈴木誠二: 機能材料, 1988(1) p. 36
- 24) J.E. Harris, L.M. Robeson: *J. Polym. Sci., Pt-B*, **25**, 311 (1987)
- 25) 山本 泰: *Polym. Prepr. Jpn.*, **36**, 2534 (1987)
- 26) L. Leung, et al.: *Polym. Bulletin*, **16**, 457 (1986)
- 27) 高柳素夫: *Polym. Prepr. Jpn.*, **36**, 3060 (1987)
- 28) 横田力男: 機能材料, 1988(10) p. 22
- 29) 青木恂次郎: 合成樹脂, **33**(1) 15 (1987)