

特集

ニューマテリアルが拓く世界

スーパーエンジニアリングプラスチックの開発動向

Development of Super Engineering Plastic Film

齊藤 正治*

Masaharu Saitou

1. はじめに

エンジニアリングプラスチックとして広く知られている代表的な樹脂として、ナイロン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレートなどがあり、各々の特徴を生かした分野で、広く採用されている。

一方これらの汎用エンブラよりさらに高い耐熱性を持ち、かつ機械強度、寸法安定性など優れた特性を持ったエンブラが開発されており、成形品の分野では、各種用途に採用されている。スーパーエンブラの代表的な樹脂はポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォンポリフェニレンイリファイド、ポリアクリレート、ポリイミドなどがある。本稿では、その内、当社が開発中の4種類のスーパーエンブラフィルムを中心に、その特徴と、応用例、開発動向を紹介する。

2. エンブラについての概論

スーパーエンブラフィルムについて言及する前に、エンジニアリングプラスチックとは何かを概論して見たい。

工業用熱可塑性樹脂技術連絡会によれば、エンジニアリングプラスチック（エンブラ）の定義は、「耐熱性が100℃以上あり、強度が500kg/cm²以上、曲げ弾性率が24,000kg/cm²以上あるプラスチックで、かつ構造用及び機械部材に適合している高性能プラスチック」と規定し、より耐熱性の低い汎用プラスチックと区別している。耐熱性がさらに高く、150℃以上の高温でも長期間使用できるものを特殊エンブラまたはスーパーエンブラと呼んでいる。各種プラスチックの分類を図-1に示す。

次に、エンブラの開発の歴史について述べて見たい。プラスチックの誕生は、今世紀当初のベークライト

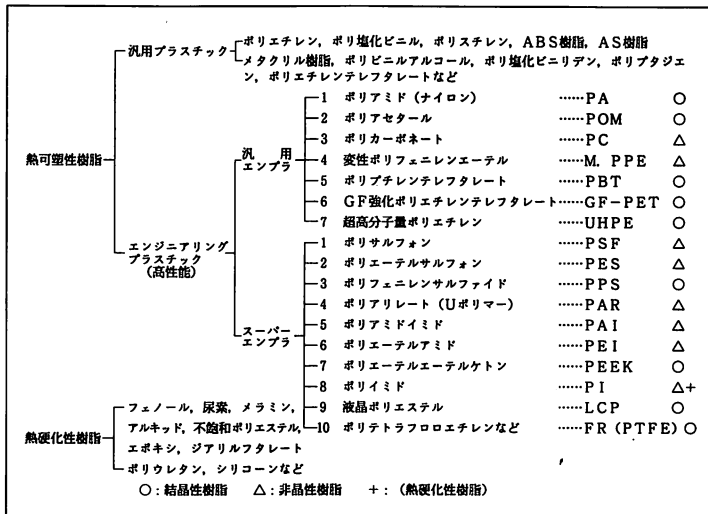


図-1 プラスチックの分類

*住友ベークライト(株)樹脂製品研究所
研究部主席研究員
〒661 尼崎市東塚口町2丁目3番47号

年代	年次	樹脂名 (会社名)
1940	1938	PA66 (Du Pont)
		(PA6) (IG)
1950	1948	PET (ICI)
	1952	PA66 (Du Pont)
1960	1958	PC (Bayer)
	1958	POM (ホモポリマー) (Du Pont)
	1961	POM (コポリマー) (Celanese)
	1964	PI (Du Pont)
	1965	PPE (GE)
1970	1966	PSF (UCC) GE-PET (帝人)
	1967	M. PPE (GE)
	1970	PBT (Celanese)
	1971	PPS (Philips) PAI (Amoco)
1980	1972	PES (ICI)
	1973	PAR (ユニチカ)
	1980	PEEK (ICI)
	1982	PEI (GE)
	1984	LCP (Dartoco)
1990	1986	PEKK (ICI)

図-2 エンジニアリングプラスチックの上市時期 (発明)

からであるが、1世紀を経ない現在、日本に於てプラスチックの生産数量は一千万トンを越し、容種換算で鉄のそれと拮抗するまでとなっている。その間に図-2²⁾に示す様な各種エンブラが米国を中心に発明、上市されて来た。これは、取りもなおさず、プラスチックの改善、改質の歴史であり、その具体的内容は、「耐熱性」、「剛性」、「衝撃強度」等を中心とした改善、改質とすることが出来る。プラスチックの改善の方法は、第一義的には、図-2で示した新規材料の発明・開発の歴史であるが、他に、図-3³⁾に示した、本来

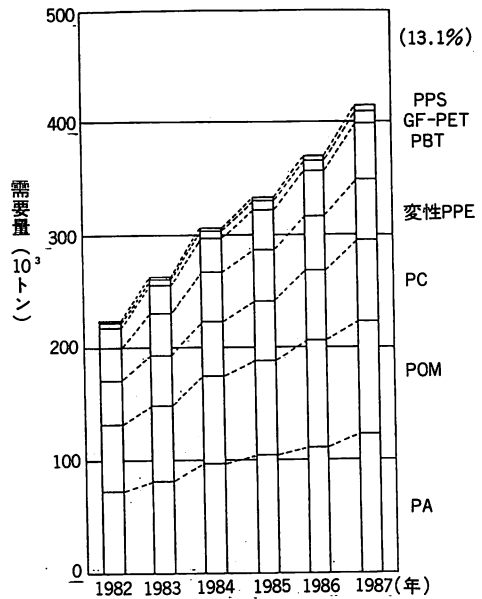


図-4 日本の汎用エンブラの需要動向 (1982~1987年, その1)

の「改質」と言う意味での歴史として、把えることが出来る。その内容を図-3に示す。PA、PC、POM (ホモ、コポリ)、変成PPE、PBTの5つの樹脂を5大エンブラと呼ぶが、これら主要エンブラの日本に於ける、需要動向を図-4に示す。当データはシーエムシー「内外化学品資料」に基づく⁴⁾。これら汎用エンブラは、特殊グレードを除き1000円/kg以下と比較的安価であり、順調に需要が伸びて来たと言える。一方スーパーエンブラは、単価が、汎用エンブラの数倍ないし十数倍と高価であり、汎用エンブラの比較の上で、確固たる需要形成と言う範囲には致っていないと言えるがむしろ、スーパーエンブラは、そ

1950's	1960's	1970's	1980's
ベースポリマー	成形性補助剤	剛性付与剤	ベースレジン改質材
安定剤	滑剤	ガラス	グラフト化剤
溶融	離型剤	無機フィラー	ポリマーアロイ
加水分解	色剤	有機繊維	ポリマーブレンド
熱	結晶化剤	カップリング剤	
酸素	核結剤	難燃剤	
紫外線	結晶化促進剤	衝撃性改良剤	
変色	結晶化抑制剤	ポリマー	

図-3 プラスチックの改質の発展

表1 エンジニアリングプラスチックの熱的性質

項目	文中の略号	比重	比熱 mJ/g・℃	熱伝導率 10 ⁻⁴ mJ/cm・sec・℃	線膨張係数		ガラス転移点 ℃	融点 ℃
					非強化	FRTP		
ポリアミド	PA	1.14		6~7	10~15	2.2	30~49	224
ポリアセタール	POM	1.42	0.35	1~6	10	3.9	-80	163~175
ポリカーボネート	PC	1.20		5~7	7	2.7	153~156	240
変性ポリフェニレンエーテル	PPE	1.06			6	2.5	140~150	-
ポリブチレンテレフタレート	PBT	1.31	0.28	2~4	9.4	2.0	20~25	224
ポリアリレート(U・ポリマー)	PAR	1.21			6.2		225	-
ポリサルホン	PSF	1.24	0.27	3~4	5.5	2.5	190	-
ポリエーテルサルホン	PES	1.37		4~6	5.5	2.3	225	-
ポリエーテルイミド	PEI	1.27			5.6	2.0	217	-
ポリフェニレンスルフィド	PPS	1.34		7	2.5	2.2	85	285
ポリエーテルエーテルケトン	PEEK	1.3	0.32	7~8	4.5	1.1~2.7	143	334
ポリオキシベンゾイル(エコノール)	POB	1.4			2.9	1.5		>400
鉄	Fe	7.4		140	1.2			
アルミ	Al	2.7		500	2.4			

それぞれの特徴を生かした特殊用途に展開が開始されたと言って良いであろう。一方で数量の増大↔単価の低下の段階を踏んで行くにしろ、「汎用エンブラの需要域に比肩しうる状況は現われない。」と見る方が妥当であろう。さらに言えば、ニーズに対応した、きめ細かな対応グレードの開発と、エンブラ間のコストパフォーマンスのギャップを埋めるグレードの開発が、(A)アロイ化、(B)ブレンド、(C)複合化(コンポジット)、即ち「プラスチック改質のA・B・C」が汎用エンブラ、スーパーエンブラともに、今後とも活発に行なわれ、樹脂メーカー、コンパウンドメーカー、フィルムメーカー、引いてはメーカーサイドまで、研究開発の中心として展開して行くものと思われる。

この項の最後に、各種エンブラ、スーパーエンブラの熱的性質、実用耐熱性を表1及び図-5に示した⁵⁾。さらに各種特性の比較を表2に示した⁵⁾。

各種エンブラの応用例は、他の文献に詳しく述べられているので〔6)及び7)〕、ここでは省略したい。

3. スーパーエンブラフィルムについて

3.1 概要

熱可塑性樹脂の中で最高クラスの耐熱性を有するポリエーテルケトン(PEEK)、ポリサルホン(PSF)、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)の4種類のスーパーエンブラを、特殊な押出製膜技術によりフィルム化したものである。その分子構造などの基本特性は、表3のとおりである。

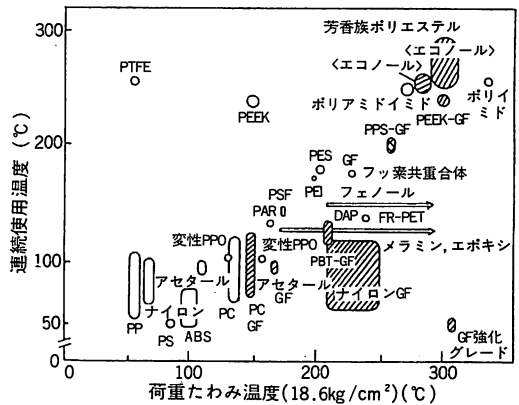


図-5 荷重たわみ温度と連続使用温度

これらのフィルムは高い耐熱性を有するという共通の特徴を持つと共に機械的、電気的、化学的あるいは光学的にはそれぞれ固有の優れた特性を持っており、用途に最もふさわしいグレードを選定する必要がある。本項では、スミライトFSシリーズを例にとって述べる。

3.2 フィルム加工技術

住友ベークライトでは4種類のフィルムのいずれも溶剤を使用しない「熱熔融押出法」によりフィルム化している。

フィルム化にあたってポイントとなる主な技術は次の通りである。

- (イ) 300℃以上の高温で押出成形する技術
- (ロ) フィッシュアイ、異物のないフィルムの製造技術

表2 エンジニアリングプラスチックの特徴一覧表

	ABS	PA6	PA66	POM	PC	変性PPE	PBT	GF-PET	PPS	PAR	PSF	PES	PEEK	PEI	PAI
軽量性	◎	○	○	△	○	◎	△	△	△	○	○	△	△	△	△
成形性	◎	○	△	○	△	○	○	△	△	△	△	△	×	×	×
成形収縮率	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
吸水性	△	×	×	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	△	△
耐煮沸水性	×	△	△	○	○	○	×	×	○	○	◎	◎	◎	○	△
低温物性	○	○	○	○	◎	△	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
強靱性	○	◎	○	○	◎	○	○	△	△	◎	◎	◎	◎	○	◎
耐クリープ性	△	△	△	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐溶剤性	△	◎	◎	◎	×	△	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
耐候性	×	△	△	×	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
難燃性	○	○	○	×	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
電気特性	○	△	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐摩擦摩耗性	△	○	○	○	△	△	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
容積コスト	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	△	△	△	×	×	×	×

◎;特に優れる ○;優れる △;余り良好でない ×;劣る

表3 スーパーエンブラフィルムの分子構造

品番	樹脂	分子構造	晶性	ガラス転移点
FS-1100C	PEEK ポリエーテル エーテルケトン		結晶性	143°C
FS-1200	PSF ポリサルフォン		非晶性	190°C
FS-5300	PES ポリエーテル サルフォン		非晶性	223°C
FS-1400	PEI ポリエーテル イミド		非晶性	216°C

- (ハ) 表面平滑性をコントロールする技術
- (ニ) 厚み精度を向上させる技術
- (ホ) 光学等方性なフィルムを製造する技術
- (ヘ) 10μ未満の極薄フィルムから800μの厚物までを製造する技術

3.3 フィルムの特徴

3.3.1 PES (スミライトFS-5300)

- ①光学的に等方性で、透明性、平滑性に優れており、ガラス基板の代替として適している。

- ②ガラス転移点が223°Cと極めて高く、~200°Cまで加熱寸法変化がほとんどゼロである。

- ③耐薬品性に優れ、ガソリン、エンジンオイルなどのオイル、グリース類およびクロロセン、フロンなどの洗浄溶剤に耐える。

- ④150°C~160°Cの熱水、スチームに耐え、高温下でもアルカリに侵されない。

3.3.2 PEEK (FS-1100C)

- ①結晶性のポリマーで、融点が334°Cと熱可塑性樹

脂として最高の耐熱性を有する。

- ②200℃のスチーム中で連続使用できるだけでなく、最高260～300℃のスチーム中でも大きな劣化は認められず、優れた耐加水分解性を有する。
- ③耐薬品性に優れており、濃硫酸以外の薬品にはほとんど侵されない。
- ④ガンマ線などの放射線に良く耐え、優れた耐放射線性を有する。
- ⑤エンジニアリングプラスチックの中でも優れた機械特性、特に熱時耐摩耗性にすぐれている。

3.3.3 PEI (FS-1400, FS-1450)

- ①ガラス転移点が216℃と高く、～190℃まで加熱寸法変化がほとんどゼロである。
- ②酸および希アルカリ液に耐え、また多くの薬品にも耐える。
- ③吸湿寸法安定性に優れている。
- ④PEEKと同様に、優れた耐放射線性を有する。
- ⑤FS-1400は、ULの温度定格をフィルムとして、取得しており、数値は下記の通りである。(UL-746B)

75μ以上 絶縁破壊電圧 ; 130℃
引張り強さ ; 130℃

25μ以上～75μ未満 ; 受検中

- ⑥難燃性である。

25μ～125μ ; UL-94V TM-O取得

- ⑦他に耐薬品性を向上させたグレードFS-1450が有る。当グレードは特に耐溶剤、耐可塑剤へのストレスクラック性を向上しており、広範なインク、コーティングアプリケーションが可能である。耐熱性、機械強度はFS-1400と同等である。

3.3.4 PSF (FS-1200)

- ①ガラス転移点は190℃で150℃の連続使用に耐える。
- ②優れた透明性を有する。
- ③誘電率、誘電正接など電気特性が広い温度域、周波数域にわたって安定している。
- ④FDAに認可されている。
- ⑤10μ以下の極薄フィルムの生産が可能である。

3.4 物性

3.4.1 加熱寸法変化

フィルムを加熱処理した時の寸法変化を「図-6」に示した。この特性はフィルム素材のガラス転移温度とフィルム製造方法により決定づけられる。

PES, PEIフィルムは200℃を越えると寸法変化が始まるが、200℃においても寸法変化量は0.1%以

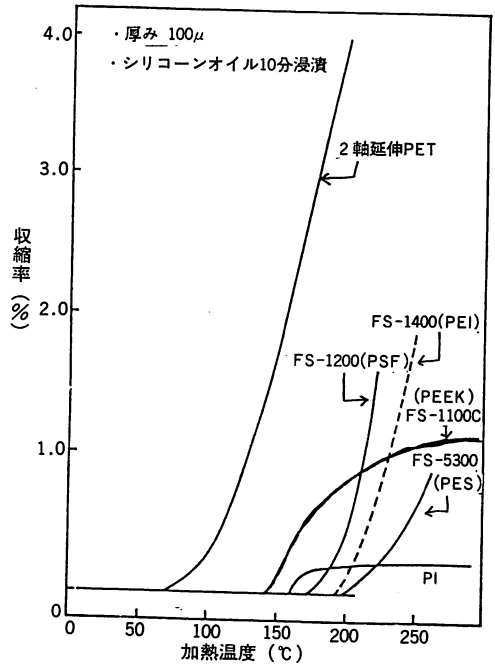


図-6 フィルムの加熱寸法変化

下の水準であり、この範囲では未処理のポリイミドフィルムより寸法変化が少ない。

3.4.2. 基本物性

ULでは、「初期の機械強度、絶縁性が、半分になる時の温度を60,000時間のアウレニウスプロットで求め、その温度を温度インデックスと称し、長期耐熱温度」と定義付けている。各フィルムの出発原料であるベースレジンの長期使用可能温度を表4（基本物性表）の連続使用温度の項に記載する。同様に他の物性も表4に記載する。

3.5 用途

3.5.1 液晶用透明導電フィルム

液晶表示は、きわめて消費電力が少なく、薄型、軽量であることから、電卓やデジタル時計の表示として広く採用されており、今後もOA機器や自動車分野を中心として需要が拡大していくものと思われる。

この液晶表示体の透明電極としてITO (Indium Tin Oxide) 薄膜を積層したガラス板が使用されているが、PESフィルムにITO薄膜をコーティングした透明電極はガラスベースに替わりうるフィルム電極として使用することができる。

以下に、PESフィルムベース透明導電フィルムの特性をまとめる。

表4 基本物性表

項目	単位	試験方法	PEEK FS-1100C	PSF FS-1200	PES FS-5300	PEI FS-1400	備考		
熱的特性	融点	℃	334	—	—	—	原材樹脂のデータ		
	ガラス転移点	℃	143	190	223	216			
	連続使用温度	℃	UL規格	240	150	180		170	
	熱伝導率	cal/cmsec℃	—	6×10^{-4}	3.1×10^{-4}	4.3×10^{-4}		5.2×10^{-4}	
	線膨張係数	cm/cm℃	—	4.5×10^{-5}	5.0×10^{-5}	4.4×10^{-5}		4.5×10^{-5}	
物理的特性	比重	—	—	1.27	1.24	1.37	1.27	MD/TD方向 " "	
	引張強さ	kg/mm ²	ASTM D-882	9.2/8.6	7.4/6.9	8.5/8.4	10.9/10.0		
	伸び	%	" "	164/179	140/120	71/64	76/62		
	引裂強さ	kg/cm	" D-1001	210/270	100/115	100/130	145/140		
	光線透過率	%	" D-1003	84.8	89.5	88.0	8.54		
	曇度	%	" "	6.5	0.6	0.6	0.7		
	水蒸気透過率	g/m ² ・24hrs	" E-96	28.5	98	100	43.5		
吸水率	%	40℃,90%RH (飽和)	0.35	0.4	1.4	1.0			
電気的特性	絶縁破壊強さ	kV/mm	ASTM -149	130/100	140/115	125/100	145/100	ST/SS方法	
	表面抵抗率	Ω	" D-257	2.3×10^{14}	4.8×10^{14}	5.4×10^{14}	1.8×10^{14}		
	体積抵抗率	Ω-cm	" "	1.1×10^{16}	4.0×10^{16}	1.7×10^{16}	3.4×10^{16}		
	誘電率	—	MIL-STP 55617	3.00	3.48	3.9	—		60Hz
				2.99	3.48	4.0	3.56		1KHz
				2.98	3.42	3.9	3.57		1MHz
	誘電正接	—	MIL-STP 55617	3.5×10^{-3}	4.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	—		60Hz
3.5×10^{-3}				4.6×10^{-3}	2.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1KHz		
7.8×10^{-2}				1.3×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1MHz		

注) FS-1100Cの物理的、電気的特性は125μmの結晶性フィルムの測定値でその他は50μmフィルムの測定値

- (イ) 光学的に等方性である。
 (ロ) 「図-7」に示したように透明性に優れている。
 (ハ) 低温から高温に至るまで抵抗値の変化は非常に少ない。

「図-8」に-50℃~200℃までの抵抗値の変化を示した。

- (ニ) 「図-9」は、ITO膜の耐擦傷性を示したものである。薄膜コーティング方法によっては、Cに示すような強固な膜質が得られている。

3.5.2 機構部品

主として車載用のスピーカーには、耐熱性の高いフィルムが要求されるが、PEIフィルムは、剛性が高く、高い耐熱性を持っていること、加えて接着剤の選択の範囲が広いことなどの好ましい特性を備えているため、この用途に適した材料といえる。

なお、この用途では黒色のフィルムを要求される場合が多いが、ポリエステル系等のバインダーを用いたカーボンインクを焼付けることにより、耐熱性の高い黒色フィルムを製造することができる。

他に、ワイヤードットプリンターヘッドの熱時摩耗

性の要求から、PEEKフィルムが用いられている。同様に耐摩耗性を利用して自動車用摺動部材に金属板とラミネートされ用いられている。

3.5.2 プリント基板

Cu箔をラミネート、Ni、Cuなどを薄膜コーティングもしくは、カーボンペースト、Agペーストを高温焼付コーティングなどを導通体をパターンニング加工した、フィルム状プリント基板として用途開発が進みつつある。

3.5.3 テープ、ラベル素材等

耐熱粘着テープ、ラベル等粘着加工品及びプリンターインクリボンのベースとして用途開発が進んでいる。

3.5.4 電気絶縁材料

モーター、トランスなどの絶縁材料、電線などの絶縁、耐熱性のあるフィルムコンデンサーの誘電体、耐放射線性が必要な原子炉周辺の機器の絶縁材に、開発が進められている。

3.5.5 複合材料

フィルムの耐熱性、難燃性を生かしてグラスファイバー、カーボンファイバーと複合化することにより強

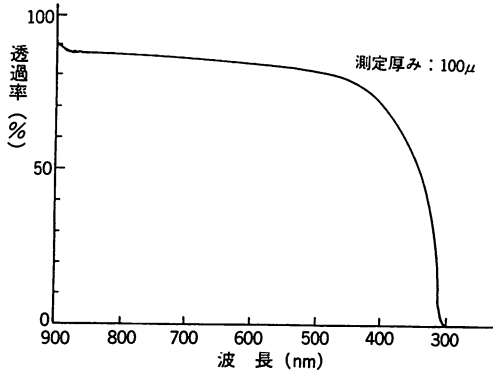


図-7 PES/ITOの光線透過率

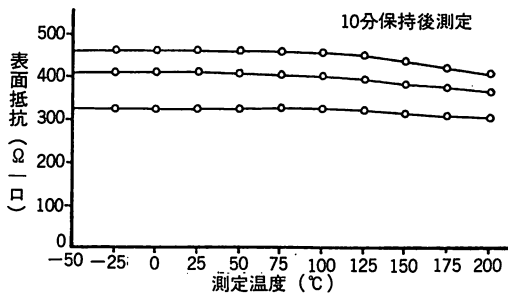


図-8 PES/ITOの表面抵抗の温度特性

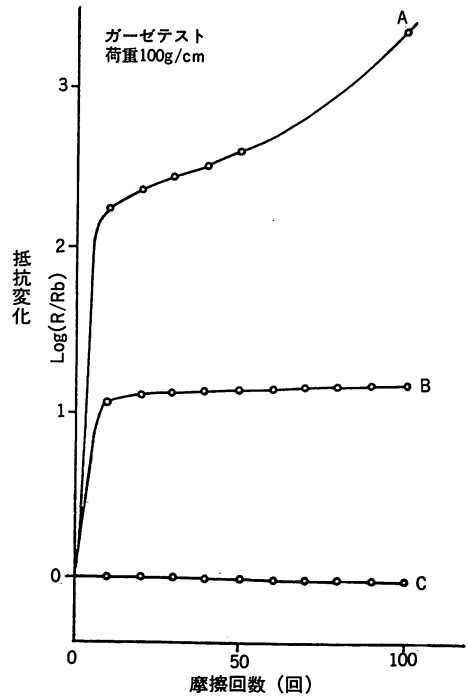


図-9 PES/ITOの耐擦傷性

度アップできるので、航空機、車輦などの部品として開発が進められている。

4. 製品仕様

1) 厚み

25 μ , 50 μ , 75 μ , 100 μ , 125 μ , 150 μ , 200 μ , 300 μ がある。なお、10 μ 以下および300 μ 以上についても要求に応じ対応は可能である。

2) 幅

600mmを標準とし、最大値650mm。

3) 長さ

厚みおよび要求による。

5. おわりに

フィルムの分野でのエンブラを見た場合、すでに確固たる需要を持つフィルムと言う点では、極論をすれば、汎用エンブラは二軸延伸PETであり、スーパーエンブラはカプトンであると言っても良く、それ以外のエンブラフィルム、スーパーエンブラフィルムは実績の点で、前記2者のずっと下方に位置していると言える。

PETフィルムとカプトンの中間領域のフィルムと

の扱え方が出来るが、当社スーパーエンブラフィルムが実用化されている例は、むしろPET、カプトンでは性能をカバーできない用途に見出すことが出来る。他のスーパーエンブラフィルム、例えばカプトン以外のポリイミドフィルム、PPSフィルム、アラミドフィルム、ポリパラバン酸フィルム、ポリアリレートフィルム、等々数多くの耐熱フィルムの用途開発が進められているが、今後それぞれの素材が持つ特徴を生かし、又生かした用途を見だし得るか、さらに新しい機能を、先に述べた「プラスチック改質のA・B・C」及び複層化で技術開発を出来るかが、消長のキーポイントとなると思われる。

参 考 文 献

- 1) 安田武夫; 工業材料 '88. 10月号
- 2) 同上
- 3) 塚本朗; ポリファイル '87. 1月号
- 4) 内外化学品資料, シーエムシー社
- 5) 安田武夫; プラスチックス, 38(4), 10, '87
- 6) 工業用熱可塑性樹脂技術連絡会「エンブラの本」
- 7) 日経BP社; 日経ニューマテリアル4-24, '89