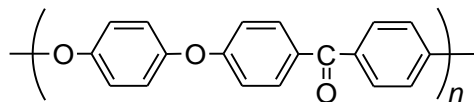
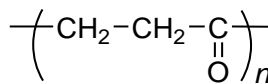


解説 ポリケトン

ポリケトンとは、主鎖にケトン基を有するポリマーの総称であり、芳香族ポリケトンと脂肪族ポリケトンに大別できるが、実用されているのは、圧倒的に前者である。それぞれの代表例を下に示す。



芳香族ポリケトンの例



脂肪族ポリケトンの例

1. 芳香族ポリケトン

■タイプ

ケトン基だけでは分子鎖が剛直過ぎて成形できないため、実用化されている芳香族ポリケトンは、上に示すように全てフレキシブルなエーテル結合も導入している。

従って、現在、実用化されている芳香族ポリケトンは、全てがポリアリールエーテルケトン（Polyaryletherketone, PAEK）というタイプである。また、全て、全芳香族系ポリマーと言える。

名称

ポリアリールエーテルケトンはフェニルエーテルユニット（E）とフェニルケトンユニット（K）が連結された構造であり、EとKのつながり方がそのまま名称とされている。

たとえば、上のポリマーはポリエーテルエーテルケトンであり、略号はPEEKとなる。

■プロフィール：ポリアリールエーテルケトン ファミリーとして

一言で言うと最高レベルの耐熱性を有しながら熔融成形が可能なスーパーエンブラ。

耐熱性だけでなく、機械特性・耐薬品性・耐加水分解性等の多くの特性が優れている。

基本特性

結晶性ポリマーであり（融点 ガラス転移温度）。高温でも融点の近くまで機械特性を保持するとか、溶媒に溶け難いという特性は、結晶性に起因する。

ただし、急冷による非晶性フィルム（PEEK）、共重合による非晶性ポリマー（PEKK）もある。

特徴

熱可塑性：真の熱可塑性を有する。熔融粘度が通常の熱可塑性樹脂並なので、普通の成形機で各種熔融成形が可能（押出し・射出・圧縮等）

耐加水分解性：エステル結合、アミド結合、イミド結合を有しないので、本質的に良好。

■プロフィール：ファミリー内の個性

特性は、K/Eの比率で変わる（たとえばPEEKでは K/E=1/2）。Kの比率が高いPEKやPEKEKKは耐熱性がPEEKより向上し、より過酷な環境下での使用が可能になる。ただしコストも跳ね上がる。

PEKKのように、*p*-置換ケトンと *m*-置換ケトン構造の共重合で特性を制御しているものもある。

■ファミリーヒストリー

ほとんど知られていないが、最初に工業化されたPAEKはRaychem社のPEKである（商品名：Stilan）。ただし、小スケールのまま短命で終わった（1972～1976）。

ファミリーの実質的な第一子はPEEKであり、1978年、ICI社（英国）が工業化（商品名：Victrex PEEK）。同社は、1988年頃、PEKも工業化したが（商品名：Victrex PEK）、同社のPAEK事業は、1993年、ファンドが設立したVictrex社（英国）に売却された。

Victrex社は、2009年にはPEKEKKも工業化（商品名：Victrex ST）、PAEKのトップメーカーとして今日に至っている。

PEKEKKについては、1990年にBASF（毒）が最初に工業化したが（商品名：Ultrapek）、1996年頃に撤退。

PEKK は、1988 年、DuPont 社が工業化した⁸（商品名：Areton PEKK、Declar）間もなく撤退。ついで OPM 社（英国）が、生体インプラント用中心に開発（商品名：OXPEKK）。本格的な展開は、Arkema 社（仏）が、PEKK の工業用材料事業を OPM 社から買収した 2011 年以降である（商品名：Kepstan）。

この他、1990 年前後、Amoco 社（米国、後に BP-Amoco）が Kadel という PAEK を工業化していたが、2000 年、BP-Amoco 社（英国）と Solvay 社（ベルギー）との間でプラスチック事業のスワップが行われ、Kadel の事業は Solvay 社に移った。Solvay 社における商品名は AvaSpire PAEK。Kadel も AvaSpire も、どのような PAEK であるかは公表されていない。

2. 脂肪族ポリケトン

■プロフィール

上に示したエチレン/一酸化炭素 交互共重合体が基本である。単にポリケトンと言えば、これを指すこともある。

これは融点が 272°C の結晶性ポリマーであり、ナイロンに近い熱・機械特性を有する。

加水分解しないのが大きな利点であり、コストも比較的安い（原料が安い！）。

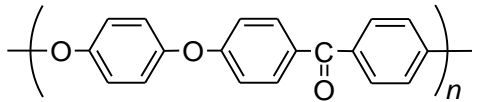
プロピレンを少量共重合させると、耐熱性は多少低下するが強靱性が向上する。工業化されているのは、このような三元交互共重合体であり、コストはナイロン 66 並で性能はナイロン 12 相当。

■ファミリーヒストリー

1990 年代、エ三元交互共重合体を Shell が工業化するも（商品名：CarillonTM）2000 年に撤退、権利を SRI(米国)へ譲渡。

Hyosung 社（韓国）が権利を購入、2013 年に改良技術で工業化（商品名：当初 KarilonTM、後に Poketone）。

J1 芳香族ポリケトン

J1-103 PEEK	ポリエーテルエーテルケトン
	

タイプ	熱可塑；結晶性；縮合重合；ポリアリールエーテルケトン；スーパーエンブラ
プロフィール	<p>褐色で透明な（非晶）、または、灰茶色で不透明な（結晶）硬いプラスチック。</p> <p><ポリアリールエーテルケトンファミリー></p> <p>トップレベルの耐熱性を有しながら通常の溶融成形が可能なスーパーエンブラ。</p> <p>耐熱性だけでなく、機械特性・耐薬品性・耐加水分解性等 多くの特性に優れている。</p> <p><パーソナル></p> <p>ポリアリールエーテルケトンの代表。</p> <p>個々の性能ではトップではないが、価格を含め多くの特性がバランスしていて、幅広い応用がなされている。</p>
製法	<p>4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとハイドロキノンの Na 塩との逐次反応</p> $n \text{ F-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-F} + n \text{ NaO-C}_6\text{H}_4\text{-ONa} \xrightarrow{-\text{NaF}} P$

基本物性		D : 1.265(非晶)~1.320(結晶) g/cm ³	T_m : 334 °C	T_g : 134 °C
基本特性		引張 : MPa	曲げ : MPa	熱変形 : °C
溶解性		溶解 : 濃硫酸 不溶 :		
特 徴	長所	結晶性樹脂の中では最高級の耐熱性と耐薬品性。		
	欠点			
比 較	F 外	酸やアルカリ、スチームで加水分解しない点が、ポリエステル系スーパーエンブラに対する優位性である。		
	F 内	他の PAEK に対し、価格を含めた多くの特性のバランスで優位。		
応 用	成形法	射出、押出、中空		
	製 品	フィルム (APTIV™)、ボトル、繊維 (ZYEX™ FIBRES)		

別称・略号	Polyether ether ketone; PEEK		
商品名(メーカー)	VICTREX PEEK (Victrex) ; VESTAKEEP (Evonik) ; KetaSpire (Solvay) LNP THERMOCOMP (Savic) ; RTP 2000 (RTP Co) ; LUVOCOM (Lehman Voss)		
CAS No.	29658-26-2		
食品衛生性	日本 :	FDA : 177.2415	EU :
類縁体			
その他			

【解説・補足】

結晶化度：40%（徐冷）～ 非晶（急冷） 通常 35%

K3 半芳香族ポリアミド

K3-132 PA MXD-6	ポリアリールアミド：PA MXD-6	ポリ(<i>m</i> -キシリレンアジパミド)
$\left(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$		

タイプ	熱可塑；結晶性；縮合ポリマー；アリールアミド；エンブラ
プロフィール	乳白色で剛性がある強靱なプラスチック。 脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミンからなり、脂肪族ナイロンと半芳香族ナイロンの特徴を併せ持つ。 ニートレジン、脂肪族ナイロンよりもガスバリアー性大で吸水率小。GF 強化品はフタルアミド系以上の強度で金属代替。
製法	<i>m</i> -キシリレンジアミンとアジピン酸の縮合重合(ナイロン塩経由) $n\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + n\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \rightarrow n \left[\text{ナイロン塩} : \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} P$

基本物性	$D: 1.2 \text{ g/cm}^3$	$T_m: 243 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_g: 85 \text{ }^\circ\text{C}$
基本特性	引張：4.7 GPa	曲げ：4.4 MPa	熱変形：96 °C
溶解性	溶解：HFIP, <i>m</i> -クレゾール	不溶：一般有機溶媒	連続使用：°C
特徴	長所	成形性：成形条件が一般プラスチックと一致するので PET,PP,PE 等との共押出成形や共射出成形がしやすい。 ガスバリアー性：条件次第では EVOH やビニリデン以上。 GF 強化品：GF とのなじみが良好。外観に優れ(表面荒れなし)、強度も優れる。	
	欠点	ナイロンなので加水分解する。	
比較	G 外	GF 強化品は、エンブラの中でもトップクラスの強度	
	G 内	ナイロン 6 や 6-6 に比べ、バリアー性（酸素、炭酸ガス）大、吸水率小。	
応用	成形法	ニートレジン：包装（多層フィルム、多層ボトル；押出成形、中空成形	
	製品	GF 強化品：自動車、電機、医療用器具；射出成形	

別称・略号	ナイロン MXD6; Nylon MXD6; Poly(<i>m</i> -xylylene adipamide); Poly(1,3-xylylene adipamide)
商品名(メーカー)	ニートレジン：MX ナイロン(三菱ガス化) GF 強化品：レニー(三菱エンブラ)；Ixef (Solvay)
CAS No.	25718-70-1
食品衛生性	日本： FDA：177.1500 (a)(10)(ii), (b)10.1; 177.1390(c)(1)(i)(e); 177.1500 (b)10 177.1630 (e) (4) (v) EU：
類縁体	

【解説・補足】

- 分類 ニートレジンと GF 強化品の応用が異なるので視点が異なるためと推定される。
- ニートレジンを販売している三菱ガス化は脂肪族ナイロン的一种に分類し、GF 強化品を販売している Solvay は半芳香族ポリアミドに分類している。

