KEVLAR® ED の開発

Research & Development for KEVLAR® ED

小 菅 一 彦・波 多 野 武・伊 藤 高 廣・山 田 稔

1. 緒 言

KEVLAR®は、DuPont が 1974 年に商業化したポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)からなる繊維で、図 1 に示すように芳香族ポリアミド(アラミド)のバラ系単重合系に属する。KEVLAR®は、高強力・高弾性率・高耐熱性・耐切削性などの特長により、また多様な製品形態を供給することができるゆえに、広範囲に用途展開されている。タイヤコード、ゴム資材補強、土木・建築の補強材、光ファイバーのテンションメンバーの基材などには KEVLAR®長繊維が使われている。柔軟性を必要とする防護衣料などには、KEVLAR®繊維は剛直すぎるゆえに、長

繊維のかわりに捲縮加工した短繊維からなる紡績系が用いられ、自動車産業等の業界で広く使われている。しかしながら、短繊維が抜け落ちては困る精密機器・部品を取り扱うクリーンルーム内での作業には、通常ナイロン等の長繊維加工系が使われているが、耐切削性については満足のいくレベルではない。ナイロン長繊維加工系のような高捲縮性をもった KEVLAR®長繊維加工系の出現が望まれていた。

捲縮系を得る方法には表 1 に示すように各種ある。紡績系の原綿に使用される短繊維は、押し込み法によりシグザグ形状を付与する加工方式が用いられているが、高捲縮性が得られるのみで伸縮性は乏しい。伸縮性のある繊維とするには、ポリマー自身がゴム弾性を持つか、あるいはコイル

芳香族ポリアミド(アラミド) 繊維

定義: 「アミド結合を介して結びついた芳香族基より成る合成高分子で、各アミド結合の85%以上が2個の芳香環と直接結合しており、各アミド基の50%以下がイミド基で置換されていても良い」 (ISO, 2076-1977)

バラ系アラミド繊維

単重合系 (PPTA, (剛直性高分子)): KEVLAR®, TWARON®

共重合系: (半剛直性高分子): Technora®

・単重合系PPTAにエーテル結合を含むジアミンを共重合させ、規則性を乱して半剛直性とした。

メタ系アラミド繊維

NOMEX®, CONEX®

図 1 アラミドの種類

表 1 高捲縮系を得るには?

加工方法	捲縮形態	形状	特 徴		形態固定	KEVLAR®への適用
			高捲縮性	伸縮性		
加熱 / 熱固定 / 解熱		コイル、ループ、スチールの組み合わせ	○	○	湿熱固定	不可*
仮燃り		反転コイル型	○	○	乾熱固定	不可*
押し込み		ジグザグ	○	△	熱固定 屈曲	不可* 可(短繊維)
ニット・ デ・ニット		繊維は収束 捲縮は大きい	○	○	熱固定	不可*
エア加工		ループ、タルミ からなる	△	×	交絡	可

*: KEVLAR®は、非熱溶融、約500°Cで熱分解。

KAZUHIKO KOSUGE
東レ・デュポン株式会社 ケブラー技術
開発部 理事 ケブラー技術開発部長
理学修士
〒103-0023 東京都中央区日本橋本町
1-1-1 AIG日本橋本町ビル
Tel: 03-3245-5082 Fax: 03-3242-3183
E-mail: kazuhiko-kosuge@td-net.co.jp
専門 製糸
趣味 ダンス、音楽

TAKAHIRO ITOH
東海染工株式会社 浜松事業所
染色課兼生産技術課長 工学博士
〒435-8522 静岡県浜松市中田町 846
Tel: 053-462-4397 Fax: 053-464-5381
E-mail: t.ito@tokai-senke.co.jp
専門 繊維の染色・仕上加工、セル
ロースの改質
趣味 コンピュータいじり、観葉植物
眺め

TAKESHI HATANO
東レ・デュポン株式会社ケブラー技術
開発部 主任部員(現・一村産業株式会社
テク・テキスタイル事業室主席部員)
〒103-0023 東京都中央区日本橋本町
1-1-1
Tel: 03-3245-5082 Fax: 03-3242-3183
E-mail: takeshi-hatano@td-net.co.jp
専門 製糸、紡績、織物
趣味 園芸、カヤック

MINORU YAMADA
東海染工株式会社 開発技術部
副部長 工学修士
〒452-0068 愛知県西春日井郡西枇杷島
町市新田 1-2
Tel: 052-504-9745 Fax: 052-503-1499
E-mail: m.yamada@tokai-senke.co.jp
専門 繊維染色加工、知的財産権
趣味 ハイキング、釣り

状のスプリング構造の繊維にするかである。PPTA はそのポリマー特性からゴム弾性を期待できないので、後者とする道が有力である。そのためには、ヒネリを与えた状態で構造を固定し、解捻してコイル状のスプリングを得なければならない。しかし、熱可塑性合成繊維では広く使われている乾熱固定による加工系の製造方法は、KEVLAR®の非熱軟化性・非溶解性がゆえに应用が難しかった。

発想の転換

セルロースは代表的な天然の高分子である。表2に示すように KEVLAR®とセルロースの両ポリマーは合成と天然の違いがあるものの、その共通点は繊維物性が優れていることと非溶解性で熱的高次加工が困難なことである。これは図2および図3に示すように両者が分子間相互作用(主として水素結合)により高度に構造制御された繊維であることに起因している。

セルロース繊維布帛の形態安定加工には、表3に示すように一般的に適用されている樹脂加工法と、岐阜大学農学部棚橋光彦教授の指導のもとで研究・開発された東海染工の“J-Wash®”法がある¹⁾。

樹脂加工法は水酸基同士を化学結合によって架橋させる方法であるために、反応基をもたない KEVLAR®には適用

表2 KEVLAR®と Cellulose の比較

	KEVLAR®	Cellulose
ポリマー	合 成	天 然
ガラス転移温度	-	-
融 点	-	-
分解温度	約 500	約 280
	熱的高次加工困難

図2 KEVLAR® Super-molecular Structure

図3 Cellulose Super-molecular Structures

できない。一方、“J-Wash®”法は、高圧水蒸気という高い熱エネルギーをもった気体の水によって、水素結合型高分子であるセルロースの結晶構造を再配列・安定化させる方法であることから、KEVLAR®への適用が考えられた。しかしながら、KEVLAR®繊維の PPTA 分子の主鎖は、図4に示すように加水分解され易いとされ²⁾、高圧水蒸気処理の適用検討例は過去なかった。

岐阜大学棚橋教授らは高圧水蒸気処理によって PPTA 主鎖の加水分解をおさえながら、KEVLAR®繊維の形状変化の固定安定化をできる基本条件域を見いだした^{3)~5)}。これを基に、実用に供する高高撓縮 KEVLAR®系の製造方法についての研究・開発を行った。

伸縮伸長率が約 20% である新しいタイプの KEVLAR®の高高撓縮系を KEVLAR®ED と命名した。ED とは、“Engineered for Dexterity”の略で、先に述べたマーケットをターゲットとしたものである。

表3 形状変化固定方法

	処理加工	熱可塑性繊維	KEVLAR®	セルロース繊維
形状変化固定	熱固定	可	不可	不可
	分子間架橋	困難	不可	樹脂加工処理
	水素結合の再配列	不可	??	高圧水蒸気処理*

*東海染工(株)J-Wash 技術

図4 Hydrolytic Stability of KEVLAR® 29 in Saturated Steam at 280°F (138°C) vs. Exposure Time.

2. 実験

2.1 繊維

実験に使用したアラミド繊維は、東レ・デュポン製 KEVLAR®29 タイプの 167tex(1,000fil) および 44tex(267 fil)で、引張強さ 2.03N/tex, 引張弾性率 4.99N/tex である。

2.2 装置

KEVLAR®系の撚糸には、リング撚糸機およびダブルツイスターを用いた。高圧水蒸気処理装置は、東海染工のオリジナル装置である。撚り糸の高圧水蒸気処理装置への仕込みには、巻き糸層で表中内層での処理の偏りが無いように、穴あきボビン巻き芯として使用した。

撚系の程度を表す撚り係数(K)は、下記式であらわす。
撚り係数(K)は、系の太さに関係なく撚りの程度を比較できる指標であり、撚り係数が大きいほど撚りの程度は高い。

$$K = t \times D^{1/2}$$

t : 撚り数(回/m), D : 繊維度(tex)

2.3 評価

繊維度は、JIS L 1013 : 1999 化学繊維フィラメント系試験方法 8.3 により正量繊維度を測定した。引張強さは、JIS L 1013 : 1999 化学繊維フィラメント系試験方法 8.5.1 に準じて測定した。但し、単繊維の乱れを無くし糸条を構成する単繊維それぞれに応力がかかるように測定前に撚り係数 K = 1,000 の撚りを加えて測定した。伸縮性は、JIS L 1013 : 1999 化学繊維フィラメント系試験方法 8.11A 法による伸縮伸長率および 8.12 法による伸縮復元率を測定した。

(注) 伸縮伸張率と伸縮復元率の測定方法の違い

伸縮伸張率はフリーな状態の糸長に対してどの程度伸びるかを示す。少量の試料でも測定できるので、基礎検討においてこの方法で撚縮特性を評価した。

伸縮復元率は、緊張された嵩高撚縮糸が緊張を解いたときどの程度復元するかを表し、一般に嵩高撚縮糸の工程管理で用いられている。KEVLAR® ED 系の量産の検討においても、伸縮復元率を評価方法として用いた。

2.3.1 伸縮伸張率

JIS L 1013 : 1999 化学繊維フィラメント系試験方法「8.11 A 法伸縮性」に従って一本ずつ測定した。

A . 試料の調製

測定試料をかせ状にしてガーゼに包んだまま、90 ° で 20 分間の温水処理を行い、室温で自然乾燥させた。

B . 測定

試料上部をクランプで固定し、初荷重 0.176mN × 表示テックスをかけて垂下し 30 秒後上部クランプから 20cm (a) を測って印を付ける。次に、荷重 8.82mN × 表示テックスをかけて 30 秒後の長さ(b)を測る。試験回数は 20 回。

$$\text{伸縮伸張率}(\%) = 100 \times (b - a) / a$$

2.3.2 伸縮復元率

JIS L 1013 : 1999 化学繊維フィラメント系試験方法 8.12 「伸縮復元率」に従って測定した。

A . 試料の調製

かせ長約 40cm、巻き数 10 回の小かせを作る。かせをガーゼに包んだまま、90 ° で 20 分間の温水処理を行い、室温で自然乾燥させた。

B . 測定

試料に初荷重 0.176mN × 20 × 表示テックスと荷重 8.82 mN × 20 × 表示テックスの両方をかけて水中に 2 分間浸漬した後、かせ長(a)を測る。荷重 8.82mN × 20 × 表示テックスを除き、初荷重 0.176mN × 20 × 表示テックスの荷重下で 2 分間放置後のかせ長(b)を測る。試験回数 5 回。

$$\text{伸縮復元率}(\%) = 100 \times (a - b) / a$$

(荷重は水中での浮力を補正し、測定は試料を水中に垂下して行う。)

摩耗試験は、摩擦試験機Ⅱ型(学振型)を用い、荷重 700 gf、摩擦用白綿布(かなきん 3 号)、摩耗回数 300 回の条件にて測定した。(JIS L 0849-1996 摩擦に対する染色堅ろう度試験方法)

布帛の切れにくさを表す切創抵抗(Cut resistance)は、ISO 13997 : 1999 Protective clothing · Mechanical properties · Determination of resistance to cutting by sharp objects に従って測定した。一定の移動距離で刃が試験片を貫通する(切る)とき、切れにくい素材ほど重い荷重が必要である。刃に加える荷重 L において、刃の移動距離 20 mm で刃が試験片を貫通する時、荷重 L を切創抵抗値とする。刃は American Safety Razor Co., 品番 No.88-0121 を使用した。測定値は N (=ニュートン)で表し、数値が大きいほど切れにくいことを示す。

3 . 結果および考察

高圧水蒸気処理条件は嵩高撚縮 KEVLAR® 系の性能に大きな影響を与える。特に、均一でかつ高性能の形態安定性を得るために、水蒸気処理の温度と時間の制御やその付与方法を詳細に検討した。

3.1 KEVLAR® 繊維の撚系・解撚に対する乾熱処理、水蒸気処理による影響

KEVLAR® 29 タイプの 167tex を用い、K=4,846 ~ 9,860 の撚り係数の撚りをリング撚系機で加え、該撚り糸を熱風乾燥機に入れて 130 ~ 250 ° の条件で乾熱処理を行った。次いで、上記撚系機により第 1 とは逆方向に第 2 の撚りを与えて撚り数が 0 になるまで解撚し、物性を測定した。また、同様に KEVLAR® 29 タイプの 167tex を用い、K=3,360 ~ 9,860 の撚り係数の撚りをリング撚系機で加え、該撚り糸を 120 ~ 200 ° の条件で高圧水蒸気処理を行った。次いで、同様に撚系機により第 1 とは逆方向に第 2 の撚りを与えて撚り数が 0 になるまで解撚し、物性を測定した。

処理温度と伸縮伸長率との関係を Fig.5 に示す。試験した範囲では、高圧水蒸気を用いた製造方法及び乾熱処理を用いた製造方法ともに、熱処理温度が高いほど撚縮糸の伸縮伸長率は高かった。また、高圧水蒸気処理のほうが乾熱処理よりも、伸縮伸長率が高いことがわかった。200 ° の高圧水蒸気処理により、17.1% の伸縮伸長率を示し従来にない高い結果を得ることが出来た。

次に、飽和水蒸気による熱処理前の撚り係数と、伸縮伸長率との関係を図6に示す。撚り係数の増加とともに、伸縮伸長率が上昇し、撚り係数が約10,000において、約25%という高い伸縮伸長率を得ることができた。

一連の撚糸加工段階でのKEVLAR®系のSEMによる形態観察結果を図7に示す。解撚後にクリンプ状態が良く保たれていることが分かる。また、 ^{13}C -固体NMR測定から、高圧水蒸気処理によってKEVLAR®系の分子配列状態が安定化されたことが示唆された⁵⁷⁾。

20%の伸縮伸長率を有する嵩高捲縮KEVLAR®系を用いて編み地を試作し、切創抵抗を測定した結果を図8に示す。従来の紡績編み地と同様に良好な結果を示し、KEVLAR®繊維を構成しているPPTA分子鎖は加水分解されていないものと考えられる。高圧水蒸気処理では、KEVLAR®繊維中の非晶域の水素結合を解離し、放圧した際に最隣接のアミド基間で再度水素結合が生じているものと推定される⁵⁷⁾。

これをもとに、嵩高捲縮KEVLAR®系加工専用的高圧水蒸気処理システムを設計・開発した。また、前後工程条件が性能へ及ぼす影響を精査し、生産性や品質・性能の向上に反映させた⁵⁾。本生産システムに基づき、表4と図9に示すとおり、高圧水蒸気処理バッチ内およびバッチ間での嵩高捲縮特性の安定性が良いことを量産条件にて確認した。なお、試験段階から試作段階になったところで、嵩高捲縮

図5 処理温度と伸縮伸長率との関係、処理時間：30分、使用系：KEVLAR®29 タイプ 167tex、撚り係数：K=8258

図6 飽和水蒸気処理前の撚り係数と伸縮伸長率との関係、処理温度：180、処理時間：30分、使用系：KEVLAR®29 タイプ 167tex

特性を「伸縮伸長率」から「伸縮復元率」の測定方法に変更した。

生産技術を完成させる上で一番難題であったのは、高弾性率のKEVLAR®系に単糸切れを生じさせることなく、強撚と解撚を行う一連の撚糸加工プロセス開発であった。北陸地方で繊細な撚糸加工を扱うグループと共同開発することによって強撚 高圧水蒸気処理 解撚プロセスの生産技術を初めて確立させ、嵩高捲縮KEVLAR®系の量産化に

図7 KEVLAR®の形態(SEM)

図8 KEVLAR®編み地の切創抵抗比較 ED系 vs 紡績系

表4 高圧水蒸気処理装置内の処理の均一性
処理温度・時間：量産条件、使用系：KEVLAR®29 タイプ 44tex

バッチ No.	伸縮復元率 (%)	STDV	Max	Min	n
1	7.82	0.32	8.28	6.86	22
2	7.97	0.34	8.54	7.03	16
3	7.82	0.17	8.08	7.56	7
4	7.84	0.23	8.03	7.41	7
5	7.60	0.18	7.84	7.39	7

図9 伸縮復元率の高圧水蒸気処理バッチ間の安定性、処理・時間：量産条件、使用系：KEVLAR®29 タイプ 44tex

至った。

3.2 嵩高捲縮 KEVLAR®系の特長と用途

KEVLAR®ED 系は、長繊維を原料として用いるため、Fig.10 に示すように毛羽立ちが少ない。特長をまとめると以下ようになる。

- ・耐熱性、耐切創性、嵩高捲縮性、毛羽立ちが少ない

この特長を活かした KEVLAR®ED 系使い防護衣料は、次の用途での展開を目指して販売促進活動を進めている。

クリーン作業用途(精密作業用バーム・コーテッド手袋、航空機組立や家電のアッセンブリーライン)、プレス加工缶詰食品工業および自動車等の鉄板塗装

4. 結 論

強燃した KEVLAR®フィラメント系を高温高圧下で水蒸気処理によりその形態をセットした後、解燃することによって、嵩高捲縮性を持った"KEVLAR®ED"系を得ることができた。

東レ・デュポン(株)と東海染工(株)が共同で開発した"KEVLAR®ED"は、KEVLAR®の特性を保持したまま嵩高で捲縮性をもった全く新しい加工繊維である。

これは世界で初めて非熱可塑性の剛直な合成高分子に形態安定性を付与した画期的な技術"break-through technology"である。なお、高強度・高弾性率繊維の嵩高捲縮系は、唯一 KEVLAR®系だけである。

参考文献

- 1) 伊藤高廣、日本紡績月報 630, 59・64(1999)
- 2) デュポン、Technical Guide "KEVLAR®"(1992)
- 3) 波多野 武、小菅一彦、棚橋光彦、中林伊織、PCT/JP 00/09006(2000)
- 4) 棚橋光彦、山川文俊、小菅一彦、波多野 武、中林伊織、平成 13 年度繊維学会年次大会(2001)
- 5) 荒川久忠、棚橋光彦、重松幹二、小菅一彦、平成 14 年度繊維学会年次大会(2002)
- 6) 小菅一彦、第 15 回繊維連合研究発表会(2002)
- 7) 小菅一彦、Fukui University International Congress-2002 (2002)
- 8) 波多野 武、小菅一彦、棚橋光彦、中林伊織、伊藤高廣、山田 稔、PCT/JP01/07971(2001)

KEVLAR®は、デュポン社の登録商標です。

図 10 耐摩耗試験 紡績系 VS KEVLAR®ED 系比較
摩擦試験機 II 型(学振型)、荷重 700gf、摩擦用白綿布(かなきん 3 号)、摩耗回数 300 回

図 11 用途例 防護用手袋