アラミド繊維

平 塚 尚三郎

1. はじめに

1974年アメリカ連邦通商委員会によって全芳香族ポリアミドはアラミドと命名され脂肪族ポリアミド(ナイロン)と区別される事となった。このアラミド繊維に関する主として最近5年間の技術的發展について要約する。

アラミド繊維は耐熱性に優れたメタ配向型と高強力、高モジュラスのパラ配向型に区分されるが、現在工業化されているものについて表1にまとめた。

2. パラ配向型繊維

高強力、高モジュラスを与えるパラ配向型繊維は素材の軽量化、小型化の社会ニーズに応え省エネルギー、省資源型素材として産業資材、複合材料用途へ今後益々市場を拡大して行くものと期待される。

このタイプで現在上市されているのは Du Pont の Kevlar[®]のみであり、商品化されている有機繊維の中で最高の強度、モジュラスを示す。その繊維製造技術はこれ迄に開示された基本特許等¹⁾から下記の如く推定される。即ちテレフタル酸ジクロライドとパラフェニレンジアミンの重合により得られた高重合度のポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)を硫酸に溶解し光学的異方性ドープとなし、これを紡糸ノズルから希硫酸中に紡糸し凝固させ水洗後撈取る(強度 22 g/d, モジュラス 470 g/d)。この製糸法のポイントは液晶ドープがノズ

ルを通過する直後に受ける伸長応力により溶液中の液晶状態がそのまま維持され分子が繊維軸方向に高度に配向し固定される点にある。この原糸を更に約 500℃の高温で熱処理すると高モジュラス(約 1000 g/d)タイプの製品が得られる。

一方 AKZO は同じ PPTA 繊維である Arenka[®]の事業化を決定し現在工場建設中と伝えられるが、欧米において Du Pont との特許係争の最中における強気の決断の去就が注目される。

PPTA 繊維の製造技術についてはこの他、多数の特許が提出されている。この中で Du Pont の高速紡糸(約 1800 m/分)による工程合理化と高性能化の提案²⁾、旭化成の湿潤延伸による高モジュラス化(1520 g/d)の提案³⁾は特に注目に値する。この他、重合溶媒⁴⁾、ドープ調製法⁵⁾等実用的な面で興味を引く特許がある。特に重合溶媒としては最も溶解性の高いヘキサメチルフォスフォルアミドが発癌性の疑念により使用困難となったため新溶媒の探索が各社において精力的に行われたが、現在ではアミド系溶媒(N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等)と無機塩(LiCl, CaCl₂等)の組合せが主流となったと考えられる。

PPTA 以外のポリマーによる硫酸液晶紡糸の試みも数多く為されているが、強度、モジュラスに関し最高値を与える例として宇部興産特許⁶⁾に見られる

表1 世界のアラミド繊維

タイプ	名 称	メーカー	生産開始	生 産 規 模
メタ配向	Nomex [®]	Du Pont	1965	10,000 T/Y (含む紙)
	TEIJINCONEX [®]	帝 人	1979	600 T/Y
	Fenilon	ソ 連		
パラ配向	Kevlar [®]	Du Pont	1972	7,000 T/Y を 22,000 T/Y に能力増('83)
	Arenka [®]	AKZO	1984 (工場建設中)	5,000 T/Y

Aramid Fibers

SHOSABURO HIRATSUKA

TEIJIN LIMITED, Products Development

Research Laboratories

帝人株式会社生産技術研究所 主席研究員

の強度 37.5 g/d (モジュラス 971 g/d) 及び旭化成例⁷⁾の $\text{-(NH-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}\text{-NH-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}\text{-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO)}_{100}$ によるモジュラス 1320 g/d (強度 25 g/d) がある。

一方有機(アミド系)溶媒を用い等方性ドープから紡糸し熱延伸により同様の高性能を有する繊維を得ようとする試みも数多く為されている。帝人の HM-50 $\text{-(HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}\text{-(HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}\text{-(OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO)}_{100}$ ⁸⁾、Monsanto の X-500 $\text{-(HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CONHNHCO-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO)}_{100}$ ⁹⁾、東レの $\text{-(HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}\text{-(HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}$ ¹⁰⁾、 $\text{-(HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH)}_{30}\text{-(OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO)}_{100}$ ¹¹⁾ 等は、その代表的な例であり前記液晶紡糸に対抗して高性能を発現させる新しい方式として今後の展開が期待される。

3. メタ配向型繊維

ポリ-*m*-フェニレンイソフタルアミド(PMIA)繊維の製造は Du Pont と帝人において夫々独自の方法によって行われており基本技術は確立されたと考えられる。又ソ連の Fenilon の製造技術内容も最近の特許、報文から伺い知る事が出来る。

優れた耐熱性を示す PMIA 繊維についてここ数年の技術的改良は染色性、耐光性、難燃性、耐炎性等の向上に関するものが主体である。PMIA 繊維を産業資材分野のみならず衣料用途、インテリア用途にも展開して行くとする機運に沿って、染色性については原着糸及び易染タイプ糸があり又耐光性タイプ糸と称されるものも上市されている。難燃化、耐炎化については他の合成繊維と対比して本来この繊維が有する優れた性能を更に向上させる事になるがハロゲン、燐化合物といった難燃剤を紡糸ドープに練り込む方法¹²⁾、或はこれらの剤を繊維に含浸させる方法¹³⁾等の他に、繊維、織物の表面をこれらの剤で化学処理する Monsanto の Durette[®] が知られている。最近 Du Pont では Nomex[®] 繊維に Kevlar[®] 繊維を低率混紡し耐炎性を向上させた織物を開発している¹³⁾。

4. アラミドに関する学術的研究

パラ配向アラミド溶液が液晶となり、これを紡糸する事によって高性能繊維が得られるという Du Pont 研究者の発明が学術的な研究の分野においても大きな刺激となった。溶液の光学異方性に関する多くの研究報告が為されており¹⁴⁾、又 PPTA の繊維構造についても所謂 Pleated Sheet Structure¹⁵⁾、フィブリル状ブロック構造モデル¹⁶⁾、Skin-Core 構造モデル¹⁷⁾等の提案が為されており今後も議論を呼ぶ処であろう¹⁸⁾。

一方ポリマー及び合成法の面については現在工業的に実施されている芳香族ジ酸クロライドとジアミンによる重縮合反応以外にジカルボン酸とジアミンから直接ポリ

マーを得ようとする試み¹⁹⁾が将来技術として興味深い。

この他、応用面においては PPTA 繊維の FRP への適用が実用化されるに伴い、これら複合材料関連の研究活動も極めて活発となって来た。基礎的な面での研究例として汎用ポリマーに PPTA 繊維等の剛直鎖ポリマーをマイクロ均一分散させ力学特性を向上させようとするモレキュラーコンポジットの提案²⁰⁾が注目される。

5. おわりに

以上述べて来た如く性能的に見ればアラミド繊維の将来性は極めて大といえる。従ってこれを現実の需要に結びつけ発展させて行くためにはもう一つの技術要素である製品コストが他素材対比でどれだけ競争力を有するかがポイントとなる。更にアラミド発展のもう一つの鍵はその優れた特性を生かしどれだけ新しい用途分野を開拓出来るかであろう。基礎、応用両面における今後の技術革新に期待したい。

参考文献

- 1) USP: 3,063,966, 3,850,888, 3,671,542, 3,673,143, 3,767,756, 3,869,429, 3,933,963, 3,869,430
- 2) USP: 4,340,559
- 3) 特公昭 55-11764
- 4) 特開昭 51-109099, 特開昭 52-71593, 特開昭 53-11994, 特開昭 57-164151
- 5) 特開昭 56-313
- 6) 特開昭 53-98416
- 7) 特公昭 55-11763
- 8) 特開昭 51-136916
- 9) 特公昭 48-6415
- 10) 特開昭 55-22052
- 11) 特公昭 55-26206, 特開昭 52-82955
- 12) USP: 4,162,275
- 13) USP: 4,198,494
- 14) 例えば, J. R. Schaefgen, et al., "Rigid Chain Polymers: Properties of Solutions and Fibers" in A. Ciferri et al. eds., Ultra-High Modulus Polymers, Chapt. 6, Applied Science Publishers, London, 1979, 173-201
- 15) M. G. Dobb et al., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **15**, 2201 (1977)
- 16) 真鍋他, 繊維学誌, **33**, T-101 (1980)
- 17) C. O. Pruneda, et al., *ACS Polymer Prep.*, **22** (2), 216 (1981)
- 18) 高橋, 繊維学誌, **37** (9), P-325 (1981)
- 19) 東, 有機合成化学協会誌, **40**, 922 (1982)
- 20) 特開昭 54-65747

猶 1980 年 9 月時点迄の技術動向については下記の詳細な綜説があるので参考頂きたい。

島田, 米良: 繊維学誌, **37**, P-125 (1981)

(昭和 58 年 11 月 1 日受理)