「スーパー繊維とその応用」特集

全芳香族ポリエステル繊維 ベクトラン

植 田 啓 三

1. はじめに

近年、繊維を含む各種成型加工用ポリマーとして液晶ポリマー程内外の関心を集め注目を浴びているポリマーは他にないであろう。その卓越した機械的諸性質、耐熱性、耐久性等の性能は広汎な市場分野への展開の可能性を喚起して来た。そして現在迄その市場開発は特に高性能を要求される宇宙航空、通信、構造用各種複合材分野を始め、ゴム資材、ロープ、各種防護材等の分野でなされて来た。

本稿は、米国セラニーズ社(Celanese Corp.)がここ10年余、世界にさがかけて研究開発を進めて来た全く新規な熔融液晶ポリマーからなる全芳香族ポリエステル(ポリアリレート)繊維の概要を紹介するものである。この繊維はベクトラン(Vectran)と名づけられ、現在クラレと同社が共同企業化を目ざして鋭意市場開発を進めている高強度繊維である。

註) ベクトラン(Vectran)はセラニーズ社が登録出願中の商標名である。

2. 熔融液晶ポリマーについて

液晶ポリマーが産業界で注目され始めたのは、米国デュポン社が芳香族ポリアミドであるp-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)が硫酸溶液中で液晶(Lyotropic Liquid Crystal)を形成することを見出し、この液晶状態のポリマーを乾湿式紡糸することによって高強度、高弾性繊維を製造することに成功し、ケブラーの名前で商業生産を始めた(1972)ことに端を発する^{1)~3)}。

一方、熱溶融状態で液晶(Thermotropic Liquid Crystal)を形成するポリマーの研究が相次いでなされた。ポリマーが液晶を形成するためには一般に剛直な分子

子が直線的に結合した構造をなす必要があるが、かかる剛直棒状の

高分子を熱溶融させるためには、分子内の極性の高いポリアミドよりもポリエステルの方が有用であり、現在開発されている熔融液晶ポリマーはその殆どがポリエステルである。この様な剛直な分子構造をもつポリエステルとしては、基本的なものとしてテレフタル酸とハイドロキノンからなるポリエステルやp-ヒドロキシ安息香酸の自己縮合ポリエステル

が考えられるが、これらはいずれも分子が剛直に過ぎ、融点が分解温度より高く(600℃以上)液晶ポリマーを形成し難い。そこで剛直性、結晶性を若干犠牲にして液晶形成能を損わずに融点を分解温度以下に下げ、成型加工可能な熔融液晶ポリマーを得る多くの試みがなされた。即ち、

1. 主鎖の芳香環に置換基を導入したり、
2. ベンゼン環とナフタレン環の様に大きさの異なる環を共重合して骨格構造を乱したり、
3. 柔軟なアルキル基を一部導入したり、
4. イソフタル酸の如き非直線配向性モノマーを共重合したり

する方法が種々提案されて来た。この様な方法で融点(厳密には固体から液晶への転移温度)が400℃以下300℃近辺迄低下し、商業的に利用可能な熔融液晶ポリマーが次々と開発されて来たのである。

これらの中で最も初期に提案上市されたのは、p-ヒドロキシ安息香酸(HBA)と非液晶ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート(PET)とを共重合させたイーストマン社のX-7Gである⁴⁾。ユニチカが現在エンブラ用に開発中の液晶ポリマーLC-3000はこの流れを引継いだものといわれている⁵⁾。但しこの方法によるポ

リエステルは高性能繊維としては強力、モジュラスの点で不十分な様である⁶⁾。

Fully Aromatic Polyester Fiber "Vectran"

筆者紹介 KEIZO UEDA, KURARAY Co., LTD. 株式会社 クラレ 理事・AF事業推進部長

筆者は、昭和25年(株)クラレに入社され、ビニロン、ポリエステルの工場建設・生産・開発業務に従事され、この間ポリエステル生産部長・特許部長などを歴任され昭和61年より現職。

本稿では、(株)クラレがCelanese社と共同で市場開発中の全芳香族ポリエステル繊維[ベクトラン](Vectran)について紹介していただいた。

又、カーボランダム社は主鎖にビスフェノールを導入した溶融液晶ポリエステルを開発し⁷⁾、1984年ダートコ社が射出成型用樹脂サイダーとして上市した。現在住友化学工業がエンプラ用のみならず繊維用としても開発中のエコノールはこのカーボランダム社の技術をベースにしたものと思われる⁸⁾。

一方、セラニーズ社では1975年以来、2,6-官能性置換基を導入したナフタレンモノマー。例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDA)、2,6-ナフタレンジオール(ND)、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸(HNA)等のクラックシャフトモノマーを用いる新規な全芳香族溶融液晶ポリエステルについて広範囲な研究がなされ^{9~11)}、特にHNAとHBAとからなるポリエステルは、すぐれた機械的性能(引張強度、曲げ強度、アイゾット衝撃強度等)を有し、又流動方向の熱線膨張係数が 10^{-6} オーダーで非常に小さく成型収縮率が小さいこと、溶融状態では流動抵抗が少なく見かけの溶融粘度が低いので射出成型性がすぐれているため、特殊な成型機や金型を必要としないこと、融点が比較的低い(約280℃)にも拘らず成型品の熱変形温度が高い(180℃以上)こと、耐薬品性がすぐれていること等、エンプラ用ポリマーとして卓越した性能を有することが見出された。1984年から同社はポリプラスチック社と共同で、このHNA-HBA系ポリマーをベクトラ(Vectra)の商標のもとに広汎な成型品分野に市場展開を計っており、次世代スーパーエンプラとして大きな注目を浴びている。

3. 溶融液晶ポリマーからの繊維について

上述した如く、熱溶融させるためには分子の剛直性を若干低下させる必要があること、又ポリマーの分子量を増すと溶融粘度が急増するので紡糸に用いるポリマーの分子量には限界があること等から、多くの溶融液晶ポリマーは特に高強度を要求される繊維用ポリマーとしては必ずしも適当なものではなかった。即ち液晶ポリマーの場合、紡糸時の伸長流動によって分子は容易に繊維軸方向に配向し且つ分子間のからみが少ないので、紡糸した繊維のモジュラスは充分大きい、分子量に依存する強伸度は充分とは言えなかったのである。しかしポリエステルの場合は一般に固相重合が可能であるので、固相重合速度が非常に大きく、分子量の割には溶融粘度が低い溶融液晶ポリエステルが見出されれば、紡糸した繊維を延伸することなく熱処理するだけで高強度高モジュラスの高性能繊維を得ることが可能となる。セラニーズ社はその10年におよぶ広汎な液晶ポリマーの研究の結果、前述の成型用ベクトラポリマーと同系統の、つまりHNA

-HBA系の溶融液晶ポリエステルから遂に以下述べる様な画期的な高強度、高モジュラス繊維ベクトラン^{12,13)}の開発に成功したのである。このHNA-HBA系共重合ポリエステルのポリマー、繊維、フィルム等の構造については最近多くの報告が発表され、ポリマー中のHNAとHBAは完全にランダムシーケンスであることも繊維のX線回折により確かめられている^{9,14~17)}。

クラレにおいても、つとに溶融液晶ポリエステル繊維の将来性に着目し、鋭意調査研究を進めた結果、HNAを用いる全芳香族ポリエステルが製造技術的にも性能上も最もすぐれているとの結論に達し、昨年5月セラニーズ社とベクトランの共同企業化を前提とする市場評価と市場開発を行うことになり、早期企業化をめざして開発を推進している次第である。

4. ベクトランの製法

ベクトランの原料ポリマーは前述の如くHNA-HBA系全芳香族ポリエステルである。HNAとHBAの共重合モル比はポリマーの融点、溶融粘度、紡糸時の曳糸性および繊維性能等を総合的に勘案して決められる。一般に主鎖型芳香族ポリエステルの場合、その重合はエステル交換による縮合反応によって進められる。本系においても同様であって、その反応は図1に示される⁹⁾。通常モノマーは重合に先立って無水酢酸によってアセチル化される。又エステル交換反応には酢酸カリウムの如き触媒が用いられることが多い。重合段階では酸化を防ぐため反応は窒素雰囲気で行われ低粘度のプレポリマーが出来ると重合系は分子の配列によるドメイン形成によりにがり始める。その後は系内を真空にして酢酸の離脱を容易ならしめつつ所望の分子量まで重合を進める。

図1 HNA/HBA ポリマーの重合反応

HNA-HBA ポリマーの紡糸は PET に用いられる最も普通の熔融紡糸装置で行うことが出来る。前述した様にこのポリマーは剪断応力下では見かけの熔融粘度が非常に低いので、何ら特別な押出装置を必要とせず紡糸速度も PET の場合と同じレベルである。熔融紡糸した繊維は 500~600 グラム/デニール(g/d) という高モジュラスを有するが、紡糸糸を更に高温で常法により固相重合させることによって、強度 20 g/d 以上の高強力糸が得られる。この場合、液晶ポリマーの特性として紡糸押出時に分子鎖のドメインは繊維軸方向に整然と配列してしまうので、通常の PET の様な非液晶ポリマーからなる繊維の場合の様に紡糸糸を熱延伸する必要は全くない。HNA-HBA 系のポリエステルの場合にはポリマーの製造条件によって固相重合速度を著しく高め得ることが大きな特徴である¹³⁾。この様にして得られるベクトラン繊維の内部構造モデルを図 2 に示す。

ベクトランは以上述べた如く熔融液晶ポリマーからなる高性能繊維としてセラニーズ社が世界で初めて開発に成功したものであるが、製法としては熔融重合、熔融紡糸という最も合理的且つ経済的な方法を採用し得ることが大きな特徴である。これに対し芳香族ポリアミド、例えばケブラー(PPTA) の場合は、モノマーを有機溶媒

中で重合し、得られたポリマーは溶剤中から分離し改めてこれを濃硫酸に溶かして溶液液晶を形成せしめ、水系凝固浴中に乾湿式紡糸する方法で作られると言われており、使用した有機溶剤及び硫酸の回収プロセスを必要とすることから、その製造工程は非常に複雑なものになると思われる。

5. ベクトランの性能と用途

ベクトランの基本的性質を表 1 および表 2 に、耐薬品性を表 3 に、夫々アラミド繊維との対比において示した(数値はすべてクラレによる測定値)。これらの表からベクトランが特に次の諸点ですぐれていることが判る。

表 1 ベクトランの基本的性能(1)

	ベクトラン 1500 d/ 300 f	PPTA 1500 d/ 1000 f
密度 (g/cm ³)	1.40	1.44
耐熱性 (°C)	> 400 (分解)	> 400 (分解)
LOI 値 (%)	37	42
吸水率		
20°C×65% RH (%)	0	4.9
20°C×80% RH (%)	0.1	6.4
20°C×95% RH (%)	0.2	10.5
引張強度 (g/d)	23.1	21.2
" (kg/mm ²)	290	275
切断伸度 (%)	3.7	3.9
初期モジュラス (g/d)	560	538
" (kg/mm ²)	7055	6970
湿潤引張強度 (g/d)	23.1	19.3
湿潤切断伸度 (%)	3.8	3.6
乾湿強度比 (%)	100	91
結節強度 (g/d)	7.9	6.4
引掛強度 (g/d)	21.5	21.3

註) 強伸度の性能はいずれも 80 t/m の撓りをかけた状態で測定した。

表 2 ベクトランの基本的性能(2)

	ベクトラン 1500 d/ 300 f	PPTA 1500 d/ 1000 f
乾熱収縮率		
200°C×15分	0.1	0.2
250°C×15分	0.1	0.3
耐熱老化性(強力保持率%)		
乾熱 200°C×50時間	97	82
" 200°C×100時間	89	77
湿熱 120°C×50時間	85	77
120°C×100時間	79	43
耐摩耗性(切断迄の回数)		
燃合せ繊維間摩耗	23,681	945
ユニバーサル屈曲摩耗	670	277
耐屈曲疲労性(強力保持率%)		
MIT 屈曲疲労 130°, 1万回	97	51

註) すべて 80 t/m の撓りをかけた状態で測定した。

図 2 ベクトラン繊維の内部構造モデル

表3 ベクトランの耐薬品性

薬品名	濃度 (%)	温度 (℃)	時間 (hrs)	強力保持率(%)	
				ベクトラン	PPTA
〈酸〉 塩酸	10	70	1	96	73
	10	70	10	93	26
硫酸	10	70	10	94	79
	10	70	100	93	19
	10	100	10	96	40
硝酸	10	70	1	95	60
	10	70	10	95	23
	10	70	100	92	5
リン酸	10	70	100	93	46
	10	100	100	91	20
酢酸	40	70	100	94	37
	40	100	100	90	22
〈アルカリ〉 苛性ソーダー	10	20	100	97	68
	10	70	20	66	21
	10	100	10	28	17
〈溶剤〉 アセトン	100	20	100	93	96
	100	20	100	97	96
ベンゼン	100	70	100	95	93
四塩化炭素 エーテル 酢エチ メタノール パークレン	100	20	100	96	95
	100	20	100	98	95
	100	20	100	98	96
	100	20	100	96	94
	100	20	100	95	96
エチレングリ コール	50	100	10	92	90
	50	100	100	79	74

1. 吸水率が非常に低く湿潤時の物性変化がない。
2. 耐熱老化性、耐摩耗性等の耐久性にすぐれる。
3. 耐薬品性、特に耐酸性が極めてすぐれている。

又、ベクトランは溶融紡糸繊維であるにも拘らず、紡糸後の固相重合によって次の様な興味ある性質を与えられる。

1. 乾熱 250℃ 下での収縮率が 0.1% と小さくすぐれた寸法安定性を示す。
2. 自己消火性でいわゆるメルトドリップをおこさず、400℃ 以上で分解炭化する (DSC 測定によっても明瞭な融点を示さない)。

ベクトランは上述の如くすぐれた性能を有し、製品もマルチフィラメントのみならず、チョップドストランド、パルプ、スパンライクヤーン、モノフィラメント等種々

の形態をとり得るので、各種産業資材分野例えば、タイヤコード、ベルト等のゴム資材、ロープ、光ファイバーのテンションメンバー、摩擦材、防護材、各種コンポジット等多くの分野でその高性能が発揮されるものと期待される。現在既にベクトランの低吸水性、乾熱熱時の寸法安定性、耐熱老化性、耐摩耗性、耐薬品性が多くのユーザーから注目され、市場開発が急ピッチで進んでおり、早期の企業化が熱望されている。ベクトランが今後の溶融液晶ポリマーの更なる発展にささやかながら寄与し得るならば、それは筆者にとって望外の喜びである。

参考文献

- 1) P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977)
- 2) S. L. Kwolek, P. W. Morgan, et al, *ibid*, **10**, 1390 (1977)
- 3) T. I. Bair, P. W. Morgan, et al, *ibid*, **10**, 1396 (1977)
- 4) W. J. Jackson, Jr, H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976)
- 5) 末永純一, MOL, p.32, 昭和61年11月号
- 6) D. Acierno, et al, *Macromolecules*, **15**, 1455 (1982)
- 7) Carborundum 社: 特公昭 57-24407
- 8) 住友化学工業: 特開昭 58-191219
- 9) G. W. Calundann, M. Jaffe, "Anisotropic Polymers, their Synthesis and Properties," Proceedings of the Robert A. Welch Conference on Chemical Research, XXVI. Synthetic Polymers (1982)
- 10) G. W. Calundann, U.S.P. Nos. 4,067,852 (1978); 4,161,470 (1979); 4,185,996 (1980); and 4,256,624 (1981)
- 11) A. J. East, et al, U.S.P. No. 4,330,457 (1982)
- 12) Celanese 社: 特開昭 54-776691
- 13) Celanese 社: U.S.P. No. 4,574,066
- 14) R. Chivers, G. A. Gutierrez, et al, *Polymer*, **25**, 435 (1984)
- 15) R. Chivers, J. Blackwell, et al, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prep.*, **24**, 288 (1983)
- 16) J. Blackwell, et al, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **22**, 1343 (1984)
- 17) T. S. Chung, *Poly. Eng. and Science*, **26**, 13, 901 (1986)

(昭和61年12月3日受理)