複合材料講座

FRP 構成素材入門

第2章 構成素材と種類

—有機繊維 (PBO 繊維)—

野村 幸弘*

1. PBO 繊維「ザイロン®」とは

PBO (Poly *p*-phenylene-2, 6, benzobisoxazole, 図1) は1970年代に米国空軍の研究者によって *p*-アラミド繊維を越える高耐熱性、高弾性率を持つ高分子材料として開発された PBZ (polybenzazole) 系ポリマーの一つである¹⁾。PBZ の研究開発は Stanford Research Institute (SRI) に引き継がれ²⁾、その後、DOW Chemical 社が PBO のモノマーであるジアミノレゾルシノール(DAR) の高収率合成方法 (図2) を開発し³⁾、PBO の実用化の検討を進めた。東洋紡は1991年から DOW Chemical 社と PBO の繊維化の共同開発を開始した。1995年の DOW Chemical 社の開発撤退を受け、東洋紡は PBO 繊維に関する全特許を DOW Chemical 社から引き継いだ。その後、東洋紡は単独で PBO 繊維の生産化技術と用途開発を継続し、1998年に商業生産を開始した。現在、ザイロン® の商品名で全世界に販売している⁴⁾。

2. PBO 繊維ザイロン® の特性

PBO は図3に示すように DAR とテレフタル酸 (TPA) をポリリン酸溶液中で重縮合することで合成される。合成された重合ドープはリオトロピック液晶性を示し、そのまま紡糸ドープとしてノズルから吐出し、エアギャップ湿式紡糸法により繊維に加工される (図4)。PBO の分子鎖はエアギャップ中で既に非常に高い配向性を示し、凝固浴、水洗浴、乾燥炉を経て巻き取られ紡出糸 (AS 糸) が得られる。AS 糸は引張強度が 35 cN/dtex 以上、引張弾性率が 1,150 cN/dtex 以上と優れた力学特性を持つ。さらに AS 糸を 600°C 以上の高温で熱処理をすることで高弾性率糸 (HM 糸) を得ることができ

る。HM 糸の弾性率は 1,720 cN/dtex と AS 糸に比べ約 50% 向上するが、引張強度の低下は見られない。このザイロン® の引張強度・引張弾性率を既存のスーパー繊維と比較すると図5のようになる。ザイロン® は有機繊維で初めて断面積当たりの性能が鋼線を越し、炭素繊維に匹敵する力学特性を持つ。さらにザイロン® はクリープ変形し難い特長も持つ。図6は破断荷重の 50% 負荷での歪み変化を示したものであるが、ザイロン® はパラアラミド繊維の倍の荷重が加わっているにもかかわらず歪みの変化は小さい。

また、ザイロンは図7に示すように有機繊維として最高レベルの耐熱性と難燃性を併せ持っている。ザイロン® は融点がないため高温でも溶融せず、有機系の高耐熱性繊維として知られる PBI (ポリベンズイミダゾール) 繊維やアラミド繊維よりも 100°C も高い 650°C で熱分解する。また、難燃性の指標である限界酸素指数 (LOI 値) はこれまでの難燃性有機繊維の値を凌ぐ 68 を持ち、空気中でガスバーナーにかざしても炎を上げて燃えることはない。

ザイロン® は繊維方向の線膨張係数が負の値を示し温度上昇により長さが短くなることや、繊維方向の熱伝導係数は 50 W/m・K と金属に近い値を持ち非常に熱を伝えやすい⁵⁾ など、熱的性能にも特徴を有す。表1にザイロン® の諸特性を示す。

3. ザイロン® 補強複合材料の特徴

ザイロン® を複合材料の強化繊維として用いた場合の特性について説明する⁶⁾。

まず、ザイロン® の一方向強化複合材料 (UD-FRP) の特性を他の補強用繊維との比較を図8に示す。引張り特性は繊維の特性が活きザイロン® は優れた性能を示す。しかし、曲げ特性は弾性率、強度ともに高い性能は得られていない。特に曲げ最大応力 (曲げ強度) は 3 点曲げ、4

* Yukihiro NOMURA: 東洋紡績(株)総合研究所機能材料開発研究所 (520-0292 大津市堅田 2-1-1)

図1 PBOの化学構造式

点曲げともにアラミドFRPよりも低い。4点支持曲げ試験における伸張側の歪みと曲げ応力の関係を図9に示す。ザイロン® FRPの伸張歪みは1.0%で増加を止め、曲

図2 DARの合成法

図3 PBOの重合式

図4 ザイロン®の紡糸工程略図

図6 ザイロン®のクリープ特性

図5 各種繊維の強度・弾性率の比較

図7 各種有機繊維の耐熱・難燃特性の比較

表 1 ザイロン® の特性

		AS	HM
単糸織度	dtex	1.7	1.7
密度	g/cm ³	1.54	1.56
引張強度	cN/dtex	37	37
	GPa	5.8	5.8
引張弾性率	cN/dtex	1,150	1,720
	GPa	180	270
破断伸度	%	3.5	2.5
吸水率	%	2.0	0.6
分解温度	°C	650	650
限界酸素指数		68	—
線膨張係数	°C ⁻¹	—	-6×10^{-6}
誘電率	100 kHz	—	3.0
誘電損失		—	0.001

図 9 ザイロン® UD-FRP の曲げ歪みと応力

図 8 ザイロン® UD-FRP の諸特性

図 10 ザイロン® 織物 FRP の諸特性

げ応力が増加しない挙動が見られ、ザイロンの曲げ変形が座屈破壊で進んでいる様子を表している。ザイロン®の圧縮限界歪みは0.2%と報告されており、図の弾性から外れる伸張歪みと一致している。曲げ最大応力が高くなる原因は圧縮側の座屈破壊が主に伸展する曲げ変形となるためと考えられる。

ザイロン®の接着性はショートビーム法による層間剪断強度はアラミドの値に近く、良いとは言えない。振動減衰性はCFRPのほぼ倍の減衰率を示し、高弾性率材料として優れている。

UD-FRPを0/90の対称積層にして、落錘衝撃試験を行うとザイロン®FRPは衝撃最大荷重、衝撃吸収エネルギーともアラミドFRPの2.5倍と優れた耐衝撃特性を示す。

ザイロン®織物と他の高強度繊維織物の複合材料の特性を比較すると図10のような結果となる⁷⁾。全般にUD-

FRPと同様の位置づけとなり、引張り特性以外は炭素繊維織物強化複合材料と対極的な特性を示す。ザイロン®と炭素繊維のハイブリッド化によってそれぞれの弱点を補った材料設計の可能性が興味を惹く。

そこで、それぞれの配置と比率を変えたサンドイッチ構造のザイロン®/炭素繊維ハイブリッド積層材の特性について説明する⁸⁾。

静的特性は3層からなるサンドイッチ構造の場合はそれぞれ積層比率に応じた性能を示すが、2層構造の挙動は積層の特徴が明確に現れる。曲げ特性では圧縮負荷側に炭素繊維、伸張負荷側にザイロン®を配置すると最も優れた性能を示す(図11)。耐衝撃性についても同様に衝

図 11 ザイロン®/CF 織物 FRP の曲げ強度

図 13 ザイロン®/CF 織物 FRP の衝撃貫通最大荷重

図 12 ザイロン®/CF 織物 FRP の衝撃曲げ強度

図 14 ザイロン®/CF 織物 FRP の衝撃貫通吸収エネルギー

撃曲げで最も優れた性能を示す(図12)。また、衝撃貫通特性については3層サンドイッチ構造では積層比率で期待された性能よりも低い値を取るのに対して、衝突側にザイロン®を配置したものは割合に応じた性能を発揮する。これはザイロン®が変形を利用して衝撃を吸収していることを示している(図13, 14)。

4. ザイロン® 複合材料の用途例

ザイロン®を用いた複合材料の用途について以下に例を示して紹介する。

スポーツ用品は新しい素材の使用に積極的であり、ザイロン®の応用も早くから進んでいる。最も代表的なも

のはテニスラケットであり、ザイロン®は炭素繊維と共にフレームに用いられている。また、バドミントンのラケットにも用いられている。最近、卓球のラケットへの使用も始まった(図15)⁹⁾。合板の間に積層することで剛性を高める役割を果たしている。

その他、ゴルフシャフトやスキーのポールにも使用される。いずれも高弾性率と振動減衰性能を活かした分野である。

図 15 ザイロン® 使用卓球ラケット

図 16 ザイロン® 使用スピーカー

グネットコイルの上からザイロン® 繊維を巻き、樹脂で固め FRP 化することで、通電で発生する電磁力によるコイルの膨張を抑え破損を抑える役目を果たし、超高磁場発生を助けている。

耐衝撃性を活かした用途ではモータースポーツの世界にザイロン繊維が使用されている。F1 カーのモノコックコックピットの両脇にザイロン® 繊維を積層した複合材料板を設置してドライバーを衝突事故から守っている。

以上のようにザイロン® の複合材料は引張り特性、耐衝撃性や耐貫通性に非常に優れており、スポーツ用品や抗張力材、衝撃吸収部材に応用されている。今後もこの特長を活かした用途拡大が期待されている。

ザイロン® は東洋紡績株式会社の登録商標。

参 考 文 献

- 1) T.E. Helminiak : ACS, Div. Org. Coat. Plast., **40** (1979), 475.
- 2) SRI : USPat. 4225700, 4533692, 4533693, 4533724.
- 3) Dow : USPat. 4,766,244.
- 4) <http://www.toyobo.co.jp/seihin/kc/pbo/index.htm>
- 5) H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Kashima & A. Yamana : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 5633-5637.
- 6) 野村幸弘ほか：繊維学会年次大会 (G) (1998), P-8.
- 7) 野村幸弘ほか：繊維学会年次大会 2002, **57**, 1 (2002), 83.
- 8) Y. Nomura et al. : 8th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition.
- 9) <http://www.butterfly.co.jp/e-shop/item/3050-15.html>
- 10) http://www.kenwood.co.jp/j/products/car_audio/emotional_sound/k_es01/index.html
- 11) <http://www.furukawa.co.jp/what/dropcable050118.htm#pgtop>
- 12) http://www.magnet.fsu.edu/usershub/userscommittee/documents/2004/Swenson_Users_Cmte_Pulsed_Magnets.pdf

スピーカーコーンも高弾性率と振動減衰性能を利用する用途である(図 16)¹⁰⁾。音速が早く、減衰が良い材料が常に求められておりザイロン® の特性が活かされている。

引張り特性を活かす用途にテンションメンバーがある。ザイロン® のプルトルージョンロッドが光ファイバー光ドロップケーブル¹¹⁾などに用いられ、細線化、軽量化に寄与している。

高圧ポンペの補強材にもザイロンが用いられる。高圧で使用される水素用ポンペの最外層にザイロン® を巻くことで衝撃に対して耐久性が向上する⁸⁾。

特殊な用途として高磁場発生装置の開発にもザイロン® が使用されている¹²⁾。高磁場を発生させるパルスマ