解 説

化学工業におけるマイクロ技術の現状

Current Topics on Micro Technology in the Chemical Industry

稲田 博夫・加藤 秀雄・柴田二三男・西原 利男

Hiroo INADA

Hideo KATO

Fumio SHIBATA

Toshio NISHIHARA

稲田博夫

- 1944年11月生まれ
- 高性能ポリマー研究に従事
- 帝人(株)高性能材料研究所 (〒740 岩国市日の出町2-1)

加藤秀雄

- 1938年12月生まれ
- PET繊維の物性研究・新品種開発・製造技術開発を実施。現在は磁気記録用ベースフィルムの開発に従事
- 帝人(株)フィルム研究所 (〒229 相模原市小山3-37-19)

柴田二三男

- 1938年8月生まれ
- 色彩に関する研究、繊維の微細構造と染色性に関する研究、非水系染色に関する研究と開発に従事。現在、スポーツ衣料用繊維の開発に従事
- 帝人(株)大阪本社 (〒541 大阪市中央区南本町1-7-6)

西原利男

- 1943年4月生まれ
- 専門高分子物性、高性能高分子材料の研究開発に従事
- 帝人(株)高性能材料研究所 (〒740 岩国市日の出町2-1)

本稿では化学工業におけるマイクロ技術の例として、分子複合材、磁気記録材料、極細繊維をとりあげる。

1. ポリマーのマイクロ複合化

1.1 はじめに 最近、高性能ポリマーとしていわゆるスーパーエンブラとよばれる各種の新規ポリマーが市場を賑わしているが、この分野におけるもう一つの動きとして、ポリマーのミク

ロ複合化による高性能化の試みがある。従来、複合化といえば2種類のポリマーを単に混合するポリマーブレンド〔図1(a)〕が主であり性能もそれほど特殊なものは期待できなかったが、成形法などの工夫により高度に相コントロールさせ、これにより飛躍的に性能を向上させるという手法が提案されてきた。2種類のポリマーが分子状に互いに絡合い構造となるIPN〔図1(b)〕、剛直なポリマーがマトリックス樹脂中にミクロに分散された分子複合体〔図1(c)〕と呼ばれるのがそれである。本稿では特に高強度材料として注目される分子複合体について述べてみる。

1.2 分子複合体の技術と現状 強化複合材料は、高強度・高弾性係数の強化繊維をマトリックスポリマー中に含浸させることによって得られるが、強化繊維の代わりに剛直な棒状分子にその機能を持たせ、この補強分子を数十nm以下のオーダーで分散せしめた複合材料、いわゆる分子複合体の研究が進められてきている。分子複合体はマクロ複合材料(例えば、ガラス繊維強化エポキシ樹脂)に比べて、その成形方法と補強成分の微小分散の故に、界面の接着の問題が少なく、また、成分ポリマーの熱膨張係数の差から生じる熱応力ひずみが小さいと期待され、さらに、補強成分ポリマーの配向と量をコントロールすることで用途

図1 ポリマーの複合形態

に応じた力学特性の材料を成形しやすいと言われている。

高柳は、補強ポリマーとしてポリ-P-フェニレンテレフタールアミド (PPTA) などを用い、マトリックスポリマーにはナイロンを始めとした屈曲性の骨格構造を有する各種ポリマーの系で、マトリックスポリマー中に PPTA を均一に分散させ性能向上を図ってきた。5% に満たない補強ポリマーの添加でマトリックスポリマーの降伏応力が 2, 3 倍増加した。電子顕微鏡観察によると補強分子がマイクロフィブリルの三次元ネットワーク構造を形成し、PPTA の分散の小さなものでは 1.5~30 nm を観測している⁽¹⁾。

一方、アメリカ空軍材料研究所の Helminiak らは補強ポリマーに全芳香族ヘテロ環ポリマー、すなわちポリ-P-フェニレンベンゾビスチアゾール (PPBT)、ポリ-P-フェニレンベンゾビスオキサゾール (PPBO) などを用い、繊維形態では弾性係数がそれぞれ 310 GPa, 420 GPa と優れた性能のものを得ており⁽²⁾⁽³⁾、高性能分子複合材料はより具体的なものとなってきた。

しかし、実際の分子複合体シートは積層して使用目的に応じた成形物にする必要があるが、融着性と配向性を同時に満足させるものはまだない。

そこで筆者らは補強ポリマーとして PPBT を、マトリックスとして、それ自身も成形物の弾性係数向上に寄与し、かつフィルムの熱融着性が可能である芳香族共重合ポリアミドを用いて検討を進めてきた。従来の等方性溶液からの製膜方式では、弾性係数が 63 GPa と低いものであったが、温度変化による異方性から等方性への相転移の過渡状態で成形することにより、引張弾性係数が繊維形態で 143 GPa と理論推定値にほぼ等しいものを得、テープ形態では 120 GPa を得た。このテープは積層することが可能で、厚さ 2.5 mm の積層物は曲げ弾性係数 102 GPa の高い値を有している。この系では PPBT 分子が数十 nm の径で針状に分散しているのが SEM で観測された⁽⁴⁾。

補強ポリマーに PPBT を用いたものは、溶媒は強酸が主体であるが、横田らはポリイミドの前駆体のポリアミック酸を有機溶媒に溶解して分子分散せしめる方式で、補強、マトリックスポリマ

ー成分にそれぞれ P-フェニレンジアミン, 3, 3' ジアミノジフェニルエーテルを用いた系で弾性係数 60 GPa のイミドフィルムを得、力学粘弾性測定から均一分散であると報告している⁽⁵⁾。以上、分子複合体について最近の研究の流れを述べたが、新たな複合材料の一つとして今後発展するものと期待される。

2. 磁気記録材料用ベースフィルムの表面設計

2.1 はじめに 磁気記録材料は、ビデオ、オーディオ、コンピュータテープおよびフロッピーディスクとして発展しており、その基材にはほとんどの場合、寸法安定性、強度、コストの面で優れたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムが用いられている。

近年磁気記録材料は、磁性体の高性能化ともあいまって高記録密度化へのめざましい技術進歩をとげている。ビデオテープはその代表的なものであり、VHS, β -max や 8 mm 方式では 0.2~0.5 m²/h の高記録密度を達成している。高記録密度においても高画質を得るには基材フィルムの表面は平たんであるのが望ましいが、一方、表面が平たんになるとテープの走行性やフィルムの巻取り性が悪化するという問題がある。この相反する二つの要求を満たすフィルムの表面設計が必要である。

本文では、ビデオテープのドロップアウトと電磁変換特性と走行耐久性に関して、フィルムの表面性が及ぼす影響についてのべる。

2.2 ドロップアウト (DO) テープの表面にごみが付着したり、粗大突起が存在すると、ヘッドはその部分でジャンプして信号を記録または

図 2 DO となる突起の計算例

再生できなくなり DO となる。DO が多いと再生画面に筋が入り見にくくなるためその原因物を除く必要がある。DO になる突起サイズを計算すると図 2 のようになり、方式によって異なるが、高さ $0.2\mu\text{m}$ 、幅 $10\mu\text{m}$ と小さな突起でも DO をもたすことがわかる。PET フィルム内の粗大突起は、原料のクリーン化およびフィルタの強化により極めて少なくなってきた。しかしフィルムおよびテープの製造工程で発生する削れ粉・切粉などの付着異物はまだ多く、しかも $\phi 1\mu\text{m}$ の微小物でも DO となる確率が高い。FT-IR・XMA やレーザラマンなどの分析手段によって物質を同定し、製造技術また削れ性に強い PET フィルムの改善にフィードバックされている。

2.3 電磁変換特性 PET フィルムの表面突起は、磁性面に浮き出たり、テープ加工時に巻きじまり転写によって磁性面に凹みをつけてテープ表面を荒す。磁性面が荒くなるとヘッドとの間に大きなスペーシングロスが発生し、信号近傍での変調ノイズが大きくなり S/N が低下する。家庭用 VTR では色信号は低域変換された AM 信号であり、FM 信号（輝度信号）のように再生後

にリミッタを通すことができないので磁性面の荒さはそのままクロマ S/N の低下につながる。表 1 に VHS, β -max, 8 mm ビデオの記録信号波長を示した。磁性面の凹凸が記録波長より大きいとノイズになりやすいので、特にクロマ信号波長より小さい周期の凹凸の磁性面をつくるのが好ましい。

図 3 に市販ビデオテープ用の PET フィルムの表面粗さを示した。高密度・高画質を要求されるテープほど平坦なフィルムが用いられていることがわかる。特に蒸着テープでは、ベースフィルムの表面凹凸がそのまま磁性面の形状となるために極めて平坦で異物のないフィルムが用いられている。

2.4 走行耐久性 PET フィルムの表面凹凸は、無機粒子の添加または触媒粒子を析出させる方法⁽⁶⁾でつけるのが一般的である。電磁変換特性を向上させつつ走行耐久性を向上させるために、表面突起の大きさ、頻度、形状などに工夫がされている⁽⁷⁾。例えば図 4 に示したように、扁平な粒子を用いるより球状粒子を用いる方が同程度の表面粗さでも走行耐久性に優れていることがわ

表 1 各方式の記録信号周波数と波長 (NTSC)

方 式	周波数と波長	信 号 周 波 数		記 録 波 長	
		ビデオ (Y)	クロマ (C)	ビデオ (λ_y)	クロマ (λ_c)
VHS		3.4~4.4 MHz	629 kHz	1.3~1.7 μm	9.3 μm
β -max		3.6~4.8	688	1.5~1.9	10.1
8 mm ビデオ		4.2~5.4	743	0.7~0.9	5.1

	レギュラーテープ用	メタルテープ用	蒸着テープ用
拡大倍率			
縦	20 000倍		
横	200倍		
Ra (μm)	0.020	0.008	0.003

図 3 市販ビデオテープ用 PET フィルムの表面性 (代表例)

図 4 フィルム表面突起形状と走行摩擦係数

かる。その他同一形状の突起であれば突起が高い方が走行性が良く、また頻度が多い方が耐久性がある。また大粒子と小粒子の組合せも考えられている⁽⁸⁾。

しかし、図3に示したメタルテープ用のグレードでは、上記の工夫をしても走行耐久性が不十分なために、テープにバックコートが付与し使用されている。

以上のべたごとく、磁気記録用のPETフィルムは平たん易滑で、耐久性に優れ、異物がなく、しかも安価であることをめざして検討がすすめられている。

3. 極細繊維の応用

3・1 はじめに 普通のナイロンやポリエステル繊維の太さは2~3デニール(9000mの重さが2~3g)程度あるのに比べ、極細繊維は1デニール以下の太さである。極細繊維が最初に応用されたのは人工皮革の分野で昭和40年半ばのことである。現在は、コートなどの衣料用、家具、自動車の内装材として使われている。最近特に注目されているのはスポーツ衣料繊維の中で蒸気(汗、湿気)は通すが水の浸透は防止するという「透湿防水織物」である。この織物には高密度織物が使われている。経糸や緯糸の密度を増やしていくとこの織物が得られるが、普通の太さの糸を使ったのでは風合が硬くなって衣料用には好ましくない。

そこでこの極細繊維が再び注目された。極細繊維を使った高密度織物では風合が硬くならないだけでなく織物組織間や単繊維間の空げきが小さくなり水の浸透を防止する効果も出てくる。もっとも、ポリエステル繊維やナイロン繊維の水に対する接触角は小さい(69°~75°)ので、単にち密な織物にするだけでは防水効果は生まれない。防水効果を得るためには、この高密度織物にふっ素系の樹脂やシリコン系の樹脂を用いたはっ水処理をすることが必要である。また、極細繊維の特徴として細いことによって表面積が非常に大きくなることあげられる。このために、極細繊維を使った布帛は織物組織や編物組織を工夫することで優れたワイピング性能を発揮する。

ここでは極細繊維高密度織物にはっ水処理をした透湿防水織物と、目鏡拭きなどのワイピング布帛を紹介する。

3・2 透湿防水織物⁽⁹⁾ 上述のごとく極細繊維を使って高密度織物を製織し、これに撥水樹脂加工を行うことで透湿防水織物が得られる。

高密度織物形の透水布帛は防水性(JIS L 1092による耐水度)がやや低い(耐水度500~1000mm水柱程度)。少しでも耐水度をあげるために繊維間空げきを小さくする目的で一般には熱プレス処理(カレンダー加工)を実施する。そのために織物表面が平滑になっている。表面が平滑であると水滴が付着した時、接触面積が大きくなり水滴はすばやく転がり落ちない。天然の蓮やサトイモの葉の上では水滴はころころと水銀のように転

(a) 蓮の葉

(b) サトイモの葉

図5 表面電子顕微鏡写真

(a) 特殊極細繊維高密度織物

(b) 一般極細繊維高密度織物

図 6 極細繊維高密度断面電子顕微鏡写真

図 7 分割形極細繊維の断面

がる。電子顕微鏡でみると葉の表面は一面が微細な凹凸で覆われていて、水滴はこの微細凹凸と微細凹凸の間に固定される空気との複合境界面で接触する。この複合境界面の界面張力は空気存在のために著しく小さくなり、その結果、水滴は物理的に安定な球状に近くなりよく転がる。図5(a), (b)に蓮とサトイモの葉の表面電顕写真を示す。

透湿防水織物の中には、空気を抱え込みやすい特殊な形状の極細繊維を高密度に織りあげた後、

図 8 単繊維強度、断面形状とワイピング後の洗浄度

一般の高密度織物と同様に撥水樹脂加工を行って得られた特殊極細繊維を使った高密度織物がある。撥水性能が蓮の葉やサトイモの葉と同様に優れていて、水滴が付いた場合に一般の極細繊維高密度織物とは違って水滴はよく転がる。また、この特殊極細繊維高密度織物の断面電顕写真と一般の極細繊維高密度織物のそれを図6(a), (b)に示す。これらの写真から特殊極細繊維高密度織物の表面が蓮の葉やサトイモの葉の表面のように微細凹凸構造になっているのが理解される。

上述のように、特殊極細繊維高密度織物は透湿防水織物の中でもはっ水性が特に優れており、このためにスポーツ衣料分野やコートなどの外衣の分野で国内外で広く使用されている。

3.3 ワイピング布帛 ポリエステル/ナイロンよりなる分割形極細繊維の断面例を図7に示す。この極細繊維は写真にみられるようにシャープなエッジを持つ扁平断面形状の0.2デニールの繊維である。このシャープなエッジと極細繊維の広表面積とでマイクロな汚れをきれいにふきとるワイピング性能が生まれる。単糸デニール（太さ）と清浄度の関係を図8⁽¹⁰⁾に示す。

縦軸の清浄度は、清浄なガラス面の鏡面光沢度（A）とたばこの煙を付着させたガラス板を各種単糸デニールの異なる糸で作ったワイピングクロスで拭きとった後のガラス面の鏡面光沢度（B）を測定し、 $B/A \times 100$ の値で示したものである。このように細くてシャープなエッジを持ったものが清浄性が優れており、また、被ワイピング面を傷つけない、吸水性と吸油性に優れている、低発塵_{じん}性である、洗たくすれば何度でも使用できるなどの特徴をも併せもっているので眼鏡、カメラなどの精密レンズ、コンパクトディスクやOA機器、電気製品、宝石類、漆器、楽器などの高級ワイピングクロスとして幅広く使用されている。

4. ま と め

化学工業におけるマイクロ技術の話題として本稿

では高分子材料への適用例の一部を紹介した。

優れた高分子素材へ高度なマイクロ技術を適用することにより、今まで考えられなかった高性能、高機能材料を創り出し得ることを示した。

この傾向は今後ますます強まり、化学工業におけるマイクロエンジニアリングの重要性はいちだんと増すと考えられる。

文 献

- (1) Takayanagi, M., *Pure & Appl. Chem.*, 55-819 (1983).
- (2) Allen, S.T., Ph. D. 173, (1983), University of Massachusetts.
- (3) 国際特許, No. WO85/04178.
- (4) Nishihara, T., 次世代産業技術国際シンポジウム（神戸）, (1988-3), 23.
- (5) Yokota, R., ほか4名, *J. Polymer Sci. Letters*, 26-715 (1988).
- (6) 特公昭 53-4103 (1978).
- (7) 特開昭 63-108037 (1988).
- (8) 特公昭 58-3289 (1983).
- (9) 柴田二三男・川崎俊三, 繊維機械学会誌, 44-3 (1989), 95.
- (10) 今村 巖, 染色工業, 37-3 (1989), 10.

（原稿受付 1989年8月3日）