展 望

超高強力合成繊維と複合材料

最近, advanced composite materials 用に種々の超高強力合成繊維が出現し, プラスチックやゴムの補強材としての評価が進みつつある。これらの繊維の製造法は, 従来の合成繊維で行なわれている高度に熱延伸するという技術範ちゅうとは異なるものである。とくに注目されるのは, 1) 高セン断溶解紡糸, 2) 異方性ドープの湿式および乾式紡糸, 3) 高芳香環形成の3技術であり, この中で, 2) の技術が他のものより先行している。高分子が一度 fold し, ラメラ構造を形成すると, その後すべての分子を同時に unfold することは困難であるから, 分子が extend した状態で成形する方向に向かっているといえる。本報告は最近の超高強力高弾性率合成繊維とその複合材について展望したものである。

坪 井 清*

1. はじめに

複合材料は, 最近目ざましく発展し, 多種多様な材料が出現している。中でも, ボロン繊維, シリコンカーバイド繊維, グラファイト繊維などの超高強力, 高弾性繊維を用いた advanced composites, あるいはこれらの高弾性繊維を混成複合した hybrid composites といわれる複合材料が注目を集め, その利用分野が拡大しつつある。

通常の合成繊維の力学的性能は, 衣料用途には十分であるが, 産業資材用や composite 用を考えると, より高強力高弾性率が望ましい場合が多い。しかし, 現在の合成繊維の弾性率は, ボロンやグラファイト繊維には, はるかに及ばないから advanced composite materials の強化材の対象にはならなかった。

ところが, 最近, 紡糸後の繊維を高度に熱延伸するという従来の技術範ちゅうとは異なる新しい製造法による超高強力高弾性率合成繊維が出現し, 複合材としての応用が始まった。これは合成繊維工業の歴史の上で epoch-making なこととみなせる。ここでは, 超高強力高弾性率合成繊維について展望し, その複合効果や問題点についてふれる。

2. 超高強力高弾性率合成繊維

最近発表された超高強力高弾性率合成繊維は二つに分

類される。一つは新規なポリマーによるものであり, 他の一つは新規な紡糸法によって得たものである。まず, 注目される二三のものについて述べる。

2-1. 新規ポリマー

2-1-1. ポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド繊維^{1)~6)}

基本分子構造は, $[-NH-Ar_1-NHCO-Ar_2-CO-]_n$ で表わされる。ここで Ar_1, Ar_2 は $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4-$ などである。この中の代表的なものが, *p*-フェニレンジアミンとテレフタル酸の重合体で, $[-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NHCO-\text{C}_6\text{H}_4-CO-]$ のくり返し単位を有するポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミドである。このほかに *p*-フェニレンジアミン, テレフタル酸および *p*-ベンズアミドの三者を共重合したものもある。これらの繊維は湿式あるいは乾式法で紡糸される。特許の実施例によると強度 20.1 g/d, 伸度 2.0%, 引張り弾性率 1,069 g/d の繊維が得られている^{2)~4)}。村上⁵⁾ の実測では強度 25~30 g/d, 引張り弾性率は 1,000~1,080 g/d であり, ガラス繊維の引張り弾性率が 320 g/d であるのに比べて, 弾性率の非常に高い有機繊維であるといえる。Du Pont 社は, 現在タイヤコード用として年産 50 万 lb (0.6 t/日) の生産をしており, 1973 年には 7.5 t/日に増設するといわれている⁶⁾。

2-1-2. ポリ-*p*-ベンズアミド繊維^{7), 8)}

特公昭 45-36852 および 46-25012 で公知のように, $[-NH-\text{C}_6\text{H}_4-CO-]$ のくり返し単位のポリ-*p*-ベンズアミドを乾式あるいは湿式紡糸したものである。強度 15~17 g/d, 伸度 1.6~1.9%, 引張り弾性率 1,030~1,040 g/d

* Kiyoshi Tsuboi 株式会社クラレ 繊維研究所 (710 倉敷市酒津 1621) 所長付・試験課長・理博
Supper High Tenacity Synthetic Fiber and Its Composite

第1表 各種繊維の密度、強度、伸度および弾性率

	ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド	ポリ-p-ベンズアミド	ポリアミドヒドラジド	焼成法グラファイト	気相法グラファイト	ボロン
密度 (g/cm ³)	1.47	1.46	1.47	1.77	2.03	2.36
強度 (kg/mm ²)	267	207	164	280	340	280
〃 (g/d)	20.1	15.5	12.3	17.4	18.6	13.1
伸度 (%)	2.0	1.6	3.5	1.0	0.3	0.7
引張弾性率 (kg/mm ²)	14,300	13,800	5,400	23,000	35,000	38,500
〃 (g/d)	1,069	1,030	405	1,430	1,920	1,790

の高強度高弾性率繊維が得られている。

2-1-3. ポリアミド-ヒドラジド繊維⁹⁾

モンサントが発表したもので、 $\text{--CO--Ar}_1\text{--CONH--Ar}_2\text{--CONHNH--}$ のくり返し単位で表わされる。ここで、 Ar_1 , Ar_2 は $\text{--}\bigcirc\text{--}$, $\text{--}\bigcirc\text{--}\bigcirc\text{--}$, $\text{--}\bigcirc\text{--}\bigcirc\text{--}\bigcirc\text{--}$ などである。塩化リチウムやジメチルアセトアミドに溶解して紡糸し、強度 12.3 g/d, 伸度 3.5%, 引張り弾性率 405 g/d の繊維が得られている。

2-2. 繊維成形の改良

2-2-1. ポリエチレンの急冷紡糸繊維¹⁰⁾

Massachusetts 大学の Porter は、高セン断下に急冷紡糸するとポリエチレンの強度が従来のものに比べて、約 6 倍増大したことを報告している。

2-2-2. ポリオレフィン、ポリアミドの急冷凍結延伸繊維¹¹⁾

新聞発表によると、繊維高分子材料研究所でポリオレフィンやナイロンを、 -70°C で急冷紡糸し、凍結状態のまま延伸し、強度 14~18 g/d の繊維を得ている。引張り弾性率も通常の場合の 2 倍ある。

2-2-3. グラファイト繊維

レーヨン、リグニン、PVA、アクリル繊維などからのグラファイト化が研究されたが、アクリル繊維からのものの性能が最もすぐれている。アクリル繊維を、耐炭化処理をしたのちに炭化し、さらに高温でグラファイト化させる方法で、コートールズ、東レなどが工業化している。強度は 17.4 g/d, 伸度 1.0%, 引張り弾性率 1,430 g/d のものが量産されている。

これに対し、炭化水素の熱分解によって合成する気相法グラファイト繊維が報告された¹²⁾。通常のウィスカーの場合と同様に、繊維直径が細くなると引張り強度の増大が顕著である。最も強度の高いものでは、強度 18.7 g/d, 伸度 0.3%, 引張り弾性率 1,920 g/d である。

以上の各種超高強度高弾性率合成繊維の密度、強度、伸度、引張り弾性率などをまとめて第1表に示す。なお、比較のためにボロン繊維についても併記した。

3. 超高強度高弾性率合成繊維の製造法

前述の超高強度高弾性率合成繊維の製造法は次の三つ

に分類できる。

3-1. 高セン断溶融紡糸

結晶性高分子が理想的に結晶化すると、foldしてラメラ構造になる。ラメラ構造を形成すると、熱延伸によってすべての分子を unfold することは困難であり、紡糸時に一気に extended chain crystal を形成させるのが好ましいことは多くの人により指摘されていた。また、堀尾¹³⁾は、4,000 atm, 12,000 m/min のような加圧高速紡糸によって $10^8\sim 10^9$ dyn/cm² の shear をかけると、分子鎖の unfold に必要な 10^8 dyn/cm² を上まわり、分子鎖は紡糸時に配向し、ポリエチレンで 25 g/d の強度が期待できることを報告している。

Porter は、ポリエチレンを 10,000 °C/sec の速度で急冷し、高速紡糸することによりマイクロ結晶の形成と 99.6% の配向度を達成し、高強度繊維を得ている¹⁰⁾。

3-2. 異方性ドーブの湿式あるいは乾式紡糸

この方法は最近の画期的な紡糸法である。すなわち、紡糸液を nematic state のような異方性液体状態にして紡糸するものであり、紡糸後に熱延伸をしないで熱処理のみで高配向繊維が得られる。Du Pont のポリ-p-フェニレンテレフタルアミドやポリ-p-ベンズアミド繊維は、ポリマーをジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミドあるいはテトラメチル尿素と塩化リチウムなどに溶解し、異方性ドーブにして紡糸したものである²⁾。

坪井 清氏 昭和32年岡山大学理学部化学科卒業、クラレ入社、現在に至る。繊維微細構造研究、単結晶の研究などを行なう。昭和44年京都大学理学博士。現在、繊維高分子材料の評価研究に従事。趣味は囲碁、将棋、旅行など。

第1図は、ポリ-*p*-ベンズアミドの濃度と粘度の関係である。ポリ-*p*-ベンズアミドは濃度 14% に粘度の極大があり、それ以上の濃度で *unisotropic* 状態をとるが、この紡糸液を湿式または乾式法で成形し *extended chain crystal* を形成させる。紡糸後に緊張状態で熱処理をし、結晶化を進めると超高強度高弾性率繊維となる。一例として、ポリ-*p*-ベンズアミド繊維の熱処理効果を第2表に示す。この方法は分子鎖中に芳香環を有し、液晶を形成するポリマーには応用できる技術と考える。

3-3. 高芳香環形成

分子鎖中に芳香環が多くなると、その分子の屈曲性は低下し、*fold* 構造は形成されにくいと考えられる。このようなポリマーでは、融解によるエントロピー変化が小さく、高融点のポリマーとなるとともに高強度高弾性率となる。これの極限がグラファイト繊維であるといえる。高芳香環構造を有するポリマーは溶解しないので紡糸して製造することは困難である。通常のグラファイト繊維は炭素繊維を 2,500~3,000°C で焼成してグラファイト化する。気相法の場合には繊維状グラファイトを直接合成している¹²⁾。

4. 超高強度繊維の構造的特徴

ここでは、ポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド繊維を例にとって述べる。第2図は広角X線写真である。高

第1図 ポリ-*p*-ベンズアミドの濃度と粘度の関係

第2表 ポリ-*p*-ベンズアミドの熱処理温度と強度、伸度、弾性率、密度などの変化

熱処理温度 (°C)	強度 (g/d)	伸び (%)	弾性率 (g/d)	密度 (g/cm ³)
室温	8.22	3.1	509	1.4183
100	8.04	2.8	486	1.4180
200	9.38	2.5	545	1.4270
304	10.25	2.4	604	1.4363
400	13.18	2.5	671	1.4622
500	15.96	2.1	861	1.4643
525	16.87	1.9	1,040	1.4655
536	15.69	1.7	1,029	1.4639
550	15.48	1.6	1,030	1.4643

度に配向した繊維図形である。紡糸後に熱延伸をしないでも微結晶は高配向している。子午線上に明りょうな三つの反射が認められる。これらは一次、二次、四次反射であり面間隔はそれぞれ 12.28 Å, 6.15 Å, 3.05 Å と計測される。繊維周期はこれらを平均して 12.26 Å となる。

第3図はX線小角写真である。赤道線上には強いストリークが、子午線方向には弱い散乱が認められる。結晶と非晶の区別は明りょうでなく、パラクリスタル構造と考えられる。

5. 力学的特徴と構造との関係

5-1. 引張り強さ¹⁴⁾

第4図には、ポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド繊維の応力-ひずみ曲線を、グラファイト、ボロン、ガラス繊維などと対比して示した。破断まで直線であり、通常の合成繊維にみられるような降伏点は認められない。非晶部の分子鎖の配向が高く、伸長の初期における二次結合の切断現象は起こっていないと解釈される。

高分子物質の強さについては応力集中の理論や Griffith のひび割れの考え方からの説明があるが、ここに取りあげた超高強度繊維の強さは Taylor らの理論で理解できる¹⁵⁾。すなわち、Taylor に従えば、繊維の強度は構成要素である分子あるいはその集団の強度に還元して考えることができる。N個の要素で構成されている繊維で強度に寄与できる要素の割合を W とすれば、強度は NW₀ に比例する。さらに、実際には要素の寄与の割合

第2図 ポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド繊維の広角X線写真

第3図 ポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド繊維の小角X線写真

PPTA: ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド
第4図 種々の繊維の応力-ひずみ曲線

第5図 ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維の引張り強伸度および弾性率と温度の関係

が異なり、とくに有効に働く要素の率 W_0 を考慮する必要がある。したがって、強度 T_s は $T_s = K N W_0 W_0$ で表わされる。ここで K は構成要素の強力および切断機構に関係する量で、温度や時間などの関数になる。ゴムでは、Flory, Bueche, Taylor らによって、 W_0 や W_0 についてのみごとな分子論的解釈が展開されている。繊維では結晶に関与していない末端や fold 部分が多いと W_0 が小さくなり、分子鎖の配向に分布がある場合や分子鎖が伸長されると構成要素の張力分担に不均一性があり、応力分布が発生すると W_0 が小さくなると考えられる。超高強力合成繊維の強度は W_0 と W_0 の増大の効果といえる。

5-2. 高温性能

第5図は、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維

第3表 ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維の結節強度と摩耗強さ

強度 (g/d)	26.2
結節強度 (g/d)	4.0
結節強力比	0.15
摩耗強さ (対レイヨン%)	72

第6図 各種一方強化複合材の応力-ひずみ曲線

の強伸度および引張り弾性率の温度変化である。200°Cでの測定においても、室温に比べて、強度は 25%、伸度は 18%、引張り弾性率は 18% の減少にとどまっている。従来の合成繊維に比べて高温性能はすぐれているといえる。

5-3. 疲労性

上述の超高強力の高弾性率繊維では、非晶部分の分子配向が高く、伸度が小さいためタフネスに欠けると考えられる。第3表は、繊維軸と直角方向の摩耗に対する耐久性および結節強力の測定結果である。耐摩耗性は低く、引張り強力に対する結節強力也比も小さい。圧縮側には、ずり変形に基づくキンクバンドが発生しやすい¹⁴⁾。超高強力合成繊維は、結節強力、耐摩耗性、耐疲労性などを要求される分野、すなわち、使用中に伸長と圧縮を受ける用途には問題が残っている。これは現在の技術では非晶部の状態が、コントロールできていないからであり、今後の課題といえよう。

6. 複合材の性能

テトラメチル尿素および塩化リチウム溶液からポリ-p-ベンズアミド繊維を乾式紡糸したのち、536°C で熱処理をすると、強度 16.2 g/d、伸度 1.7%、引張り弾性率 1,096 g/d の繊維が得られる。これとエポキシ樹脂の一方強化複合材をプレス成形によってつくり、得られた密度 1.35 g/cm³ の短ざく状の試料の曲げ弾性率をインストロンで測定している⁸⁾。曲げ弾性率は 10,130 kg/mm² であり、E ガラス複合材の 5,600 kg/mm² を上まわっている。

第6図は、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維とエポキシの一方強化複合材の引張り応力とひずみの

グラフである¹⁴⁾。引張り弾性率も、ボロン-エポキシやグラファイト-エポキシ複合材とガラス-エポキシ複合材の中間にある。伸度はボロンやグラファイト複合材の2倍ある。

タイヤコードとしての評価はFirestone Tire & Rubber Co. で進行中であることが報じられているが、まだ発表されていない。なお、グラファイト繊維複合材については熊沢ら¹⁵⁾の報告があるのでここでは省略する。

7. 複 合 効 果

複合材の強度はつぎの複合則で表わされる。

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f + (\sigma_m)_{fe} (1 - V_f)$$

ここで、 σ_{cu} は複合材の破断応力、 σ_{fu} は繊維の破断応力、 $(\sigma_m)_{fe}$ は繊維の破断伸度におけるマトリックスの応力、 V_f は繊維の体積分率である。ゴム複合材の場合には、繊維が強度と弾性率の大部分を負担し、ゴムの寄与は少なく、上式の第2項は無視できる。繊維への力は繊維とマトリックスの界面の抗せん断力でバランスされる。この力バランスは $F = \tau_b \pi d l = \sigma_{fu} \pi d^2 / 4$ で表わされる¹⁷⁾。ここで F は繊維に加わる力、 τ_b はせん断応力、 d は繊維の直径、 l は繊維長である。したがって、複合材の破断応力と複合材中の繊維の体積分率の間には、 $\sigma_{cu} = K_1 V_f^{1/2}$ の関係がある¹⁷⁾。ここで K_1 は $\sqrt{4\pi\delta\tau_{bu}}$ で表わされる。なお、 δ は複合材の単位体積当りの繊維の数で、 τ_{bu} はせん断破壊応力である。

ゴムの場合に繊維の体積分率に対して、複合材の破断応力を図示すると、第7図のようになる。繊維とゴムの接着が十分であれば、 τ_{bu} が大きく、 $\sigma_{cu} = K_1 V_f^{1/2}$ の曲線は上にずれる。したがって曲線の交点は繊維の容積分率が高い方へ移行し、複合比の広い範囲にわたって超高強度繊維の強度が生かされることになる。それゆえ超高強度繊維を複合材に応用し、高強度の効果を出すには接着の問題が重要となる。われわれは、超高強度高弾性率

第7図 繊維の体積分率と破断応力の関係

合成繊維の開発と平行して接着の研究を行なう必要がある。

8. お わ り に

ビニロン、ナイロン、ポリエステルなどは、従来から複合材料として使われている。しかし、これらは衣料用繊維の製造法を若干変えて、重合度や熱延伸率を増大させてつくったものが多い。強度や引張り弾性率の増大はせいぜい20%であった。前述のポリアミド繊維をみると、本格的な複合材料用合成繊維が現われたといえる。製造技術としては、1) 高せん断紡糸、2) 異方性ドープの紡糸、3) 高芳香環形成の三つが注目される新技術である。当面は、結晶化の程度を変えて、品質の幅を広げ、力学的性能や耐疲労性の用途別要求に応じ、使用分野は拡大するものと思われる。しかし、耐摩耗性や耐疲労性の問題はこれだけでは解決できないであろう。将来は、extended chain crystal の大きさや非晶部の分子の配列状態をコントロールすることにより、超高強度繊維であって耐疲労性のよいものをつくり出すのが課題である。

本稿作成にあたりご助言をいただいた当社理事、工学博士田辺健一繊維研究所所長に謝意を表する。

文 献

- 1) *Chem. Eng. News*, 49, [13], 10 (1971)
- 2) 特公昭 47-2489
- 3) *Offenlegungsschrift*, 1810426
- 4) BE, 726,050
- 5) 村上英一：第32回大阪CMCセミナー，(April, 21, 1972)
- 6) *Rubber World*, April, 56 (1972)
- 7) 特公昭 45-36852
- 8) 特公昭 46-25012
- 9) 特公昭 46-28089
- 10) Porter: *Chem. & Eng. News*, Sept. 28, 38 (1970)
- 11) 日刊工業新聞, 47. 6. 2
- 12) 小山恒夫：繊維工学, 25, 16 (1972)
- 13) 堀尾正雄：第1回繊維セミナー講演
- 14) J. W. Moor: *SPI meeting* (1972)
- 15) G. R. Taylor, S. R. Darin: *J. Polymer Sci.*, 17, 511 (1955)
- 16) 熊沢俊二：第1回FRPシンポジウム，大阪(1972)
- 17) T. M. Kersker, F. J. Kovac, M. F. Dague: *Fiber Science and Technology*, 2, 41 (1969)