耐熱性高分子の動向

繊維を中心に

小 沢 周 二*

耐熱性高分子に関してはすでに成書も総説も多い。本稿ではまずその社会的地位、事業としての特質について概要を述べ、耐熱性の意味、耐熱性高分子の主な合成ルートにふれた後、耐熱性繊維、高ヤング率繊維についての最近の特許動向を中心に述べ、今後の展望も試みた。

1. はじめに

今日、多数の人が耐熱性高分子の研究に従事している。目的とするところは世の中に役立つ新しい素材の提供、あるいはそのために必要な原理の発見にあることは論をまたない。米国の著名なコンサルタント R. M. Kossoff & Assoc. の Kossoff 氏は昨年、米国の耐熱性高分子の市場が目覚ましい成長の期待される領域と見て第1～3表に示す内容の発表を行なった¹⁾。その中で、彼はこの分野では使用目的が非常に厳しく、技術的にも事業的にも困難なことが多い。成功する企業もあれば敗退する企業もある。この分野に米国の有力企業 25 社が参入を試み、多大の年月と費用(7,500 万ドル)を費した後に去って行ったと述べている。統計と予測のはなやかさの中に現実の厳しさを伝えるものとして銘記しておきたい。

2. 概 説

1960 年耐熱性高分子材料が実用化されて以来 15 年あまりを経ているが、最も進化している米国市場でも年商 1,000 億円に達するにはあと 10 年近くの時間が残されている(第1表)。わが国市場のこのような予測資料はまだないが、米国に対して数年の遅れ、規模は 1/3～1/5 と見てよい。生産者の側から見ると素材の種類、製品形態などでさらに細分化されるので、成長期待は大きい。一業種 1～10 億円/年の小規模事業

が現状であろう、第4表に一般的特質をまとめてみた。多少説明を加えると、左側のものは資本力、プロセス技術力によって、右側のものは販売力、合成技術力によってささえられる。左側のものは参入時のリスクが大きい代わり、一度成功すれば特許面の保護も得

第1表 耐熱性高分子の市場(米国)¹⁾

年 次	1965	1970	1975	1980	1985
市 場 規 模 (百万ドル/年)	8	37	87	219	373
うち NOMEX	3	18	45	112	170
形態別内わけ(%)					
成形物			14	11	12
塗料・接着剤			5	4	5
絶縁紙・フィルム			45	41	35
電線用エナメル			9	11	16
繊維			24	29	27
積層材・ほか			3	4	5

注) 後述の高ヤング率繊維を含まない

第2表 耐熱性高分子の市場(米国, 1975 年)¹⁾
—素材別内わけ(%)—

芳香族ポリアミド	52
芳香族ポリイミド	32
芳香族ポリアミドイミド	6
芳香族ポリサルファイト	6
芳香族ポリスルホン	2
その他	2
	100

第3表 耐熱性高分子の市場(米国, 1975 年)¹⁾
—最終用途別内わけ(%)—

電気・電子産業	49
航空・宇宙産業	5
化学工業	9
石油工業	3
事務機械分野	3
機械部品分野	2
その他産業用途(含衣料)	24
一般消費材	5
	100

* Shuji OZAWA 帝人(株)社長室企画部(100 東京都千代田区内幸町 2-1-1) 主席部員・Ph. D. (カリホルニア大)

Recent Trends in Heat Resistant Polymers and Fibers

第4表 使用形態別特質

織 維	フイルム	紙	成形樹脂	エラストマー	注型樹脂	接 着 剤	塗 料
規則性、結晶性			(高 分 子 構 造)				非晶性、不規則
簡 単			(配 合 組 成)				複 雑
大規模、連続			(生 産 様 式)				少量多品種
大			(設 備 投 資 額)				小
長 い			(製 品 寿 命)				短 い
少ない			(市 場 競 合)				多 い
材料指向的			(事 業 指 向)				市場指向的
原料経済性	}		(研 究 重 点)				{ 分子設計 配合技術 商品開発
プロセス経済性							
品質改良							

やすく、相対的に守備型事業、右側のものは参入ができて市場要求の変化に対して常に競争があり、攻撃型の事業となる。

成長期待についても種々論じられてきているが、基本的には機器、設備の高性能化を通して省資源、省エネルギー、省力化寄与が大きいからであろう。耐熱性電気絶縁材料の採用により、同一定格の電動機はこの十数年の間に非常に小型になった。過負荷に耐え、電氣的寿命は延び、使用する鉄材、銅線も節約することが可能になったのである。エネルギー密度の高いこれら材料の節約、軽量化された電動機の利用は副次的に省エネルギーに重要な貢献をしている。耐熱性繊維の場合にも同様な例は数多い。例えば、ランドリー屋で使用されるプレス・カバー。効率を上げるために高温の水蒸気を使用されるが、綿布では1カ月と持たないが、芳香族ポリアミド繊維織布を使用すると1年以上の使用に耐える。資材のコストが綿布の10倍したとしても、利用者側の経済性が改善されるばかりでなく、資源の消費は1/10以下に節減されたことになる。

産業用の粗原料を自国に持たず、エネルギーの3/4を海外に依存しながら、今後も5%前後の経済成長をしていくために、今までの産業構成を延長したのではこれら資源の世界貿易に占める比率も過大となり、価格ばかりでなく量的保証すら得られなくなる。さらに製品の国際競争力をみても、汎用の材料は発展途上国の成長手段としての育成策から価格、量ともに力を失なっていくとみられる。わが国の豊富な資源としての教育水準の高い均質な労働力の活用が、今後の競争・発展の基盤となる。知識集約度の高い産業への転

換がわが国産業の課題であることは、官学民の一致した意見となってきた。耐熱性高分子はこの意味においても今後の発展の方策にかなったものと期待されている。

3. 耐熱性の意味

日常使用されている耐熱性には、次のような内容がある、

- 高温でも寸法変化が起きない
- 軟化点、融点が高い
- 着火点、発火点が高い
- 熱分解温度が高い
- 高温でも一般特性が維持される
- 高温に長時間さらしても一般特性が維持される

筆者が念頭に描くものは e) と f) の組み合わせた性質で a)～d) の性質は必要に応じて包含されている。実際に大切なのは、求められている耐熱性がどのような内容のものなのかを正確に理解することである。火炎に織物をかざす場合を例にとると、綿やレーヨンの場合にはすぐ着火し、煙の少ない炎を上げて燃

第5表 各種骨格の芳香族ポリアミドの軟化点と融点⁴⁾

$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]$	軟化点 (°C)	融 点 (°C)
オルトーメタ	260	300
メターメタ	270	430
パラーメタ	300	470
オルトーパラ	260	300
メターパラ	290	470
パラーパラ	520	600

える。ナイロンやポリエステルであれば溶融して穴があき、着火が起これば溶融物を落しながら燃える。ノボロイド系では見かけ上変化なくやがて炭化する。アラミド系ではしばらくして若干の収縮とともに分解が起こり、燃焼も起こるが炎から遠ざければ自然に消火する。ノボロイド系は瞬時の高温に対してはいちばんよく耐える。ところが 200°C の炉中に一昼夜さらすとノボロイドは著しく劣化するが、アラミドはほとんど劣化しない。理想をいえばこの両者の特質を備えることである。近年アラミド繊維の中にハロゲン化合物、リン化合物を含有、または後から含浸させ、このような性能が得られるとされている²⁾。

前述の e) を満足させるには分子鎖の運動を抑えることが必要で、二通りの方法が用いられる。

$$i) T_{eq} = \Delta H_{eq} / \Delta S_{eq}$$

結晶の融解のような相転移温度を規定するエンタルピー変化とエントロピー変化との関係式である。耐熱性高分子では融点が熱分解温度を超えることが多いが、それでも軟化点などはこの式と密接な関連を持っている。分子鎖に対称性、剛直性、あるいは面構造を多く持たせ ΔS_{eq} を小さくする試み、分子鎖間の親和力 ΔH_{eq} を大きくするねらいでアミド結合、面構造の導入をすると耐熱性 e) は改善される。ポリアミドの例⁴⁾ を第 5 表に示す。

ii) 橋かけ結合・交差結合の導入

注型樹脂に多く適用されている方法で、賦形後の化学反応でこの目的を果たしている。炭素-炭素二重結合の重合、アミン付加反応、放射線橋かけ、金属原子による配位橋かけ、分子内縮合環化、ホルマリン橋かけなどが利用される。

前述 f) の耐熱性を満足させるには分子鎖ばかりでなく、側鎖を含めた高分子の熱・化学的安定性が必要である。このために一般に適用される手段は、主鎖に結合エネルギーの小さい結合を導入しない。水素原子の数を極力少なくし、必要な場合も結合エネルギーの大きい sp^2 軌道性の C-H 結合などを利用する。環構造も $(4n+2)\pi$ 電子系の安定な骨格を利用する。環構造における置換基が必要な場合は電子吸引性の基を利用する。

以上が耐熱性を付与する場合の原則であって個々の問題の詳細は成書⁵⁾ を参照されたい。

4. 耐熱性高分子の生成反応

工業的に利用されている反応の例は比較的少なく、代表的なものをまとめてみると次のようである⁶⁾。特に進展のあったものには文献を付記した。

a) ポリアミド

高分子 26 巻 5 月号 (1977 年)

X: Cl, Oφ, 他⁶⁾

b) ポリイミド

c) ポリエステル

Y: H, Na, Ac; X: Cl, Oφ

d) ポリエーテル

e) ポリサルファイド

f) ポリケトン, ポリスルホン

Y: -CO-ポリケトン, -SO₂-ポリスルホン

g) ポリアゾール

Y: -NH-, -O-, -S-; X: Cl, Oφ

h) ポリイミダゾピロロン

i) ポリ-1,3,4-オキサジアゾール

これらの反応の使用される原料系(上記 A, A')は比較的限られており、すでに論じられているのでここでは省く⁸⁾。

耐熱性高分子の大部分にはよい溶媒がなく、また、融点も非常に高い。したがって、上記の反応によって目的の高分子を得、これを賦形加工するという常識的な方法が適用されるのはごく限られた例のみで、多くの場合、反応を 2~3 段階に分け、しかも賦形加工工程の条件を利用するなどの工夫が取り入れられている。

5. 耐熱性繊維

耐熱性繊維がわが国で話題になってすでに 10 年以上を経過しているが、工業的に意味のある規模に達し

第6表 主な耐熱性繊維の

分類	一般名	構造式	商標名	会社名	融点(°C) (分解点)	強度(g/d)	糸 伸度(%)	質 ヤング率(g/d)	L.O.I	文献
耐熱	ポリオキサジアゾール		Okhsalon	(ノ 連)	(400)	8.0	10	230		14
耐熱	アラミド		Kevlar (PRD49-1) Terlon	Du Pont " (ノ 連)	(~500) (~500)	25 17	3~5 2	500~1,000 1,000		15 16
高強力	ポリアミドヒドラジド		(X-500)	Monsanto	525	14~20	3~4	500~700		17
アラミド			Nomex Conex Fenlon	Du Pont 帝人 (ノ 連)	(~390)	4~6	30~40	100	28~30	18
耐熱	ポリアミドイミド		Kernel	Rhone Poulenc	(~380)	5	8	70	32	19
難燃	ポリイミド		Arimid	(ノ 連)	(>420)	6.9	13	70		20
			Upjohn	Upjohn		3.2	~30	40~90	36	21
ポリシラン-フルオロエチレン			Teflon Topylon	Du Pont 東レ	327	2.0	24	14	95	22
耐熱	変性アラミド	不詳	Durette	(Monsanto)	2.5	20		60	35~37	23
	"	"	HT-4	Du Pont	3.8	6		100	40	24
耐熱	ポリベンゾイミダゾール		PBI	Celanese	(560)	5.6	10	140	41	25
	ポリベンゾイミダゾ フェチンスロリン		BBB	Celanese		5.2	10	150		26
耐熱	ノボロイド		Kynol	Carborundum 日本カインール	(260)	1.8	30	50	35	27
	ポリオキサミド ラゾン	省略	Enkatherm	AKZO		1.5	6		~52	28

たものは意外に少なく、Nomex, コーネックスで代表される芳香族ポリアミド、Kynol で代表されるノボロイド系、Kermel で代表される芳香族ポリアミドイミド系で、今後これらに代わって、より経済的で性能の優れたものが出てくる可能性は見いだされていない。このうち、芳香族ポリアミド、特にメタフェニレンイソフタルアミド系繊維は 3. の耐熱性 e), f) を持つ唯一の無色の材料であって、量としても年産 5,000 t を超える規模に達して主流となっている。

耐熱性繊維の最近の特許情報による動向については昨年筆者がまとめて報告した⁹⁾。それによると、ポリメタフェニレンイソフタルアミドに関しては熱安定性、防炎性、耐候性の改善を目的とする公開特許が非常に多い。耐候性は繊維の機械的特性で見る限り通常のポリエステル、ナイロンと大差はないが、黄変を伴うので実用上の制約が残っている¹⁰⁾。この問題についてはすでに種々の解析が試みられてはいるが、完全な解決は得られていない¹¹⁾。また、前述のように難燃性に加えて耐炎性を改善する手法がいくつか提案され、実用の域に達している¹²⁾。

現在までに開発された代表的な耐熱性繊維の特性を第 6 表にまとめた。このすべてが商業生産されているわけではないが、なんらかの実用上の意義が認められた材料であることは一考に値しよう。終りに、耐熱性繊維についての主な総説を紹介しておく¹³⁾。

これら繊維の紡糸方法については、工業技術に関することであり、具体的にどの手法が用いられているかはその製造者が記述しない限り推測の域を出ない。しかし、特許公報などを手掛かりにおおよその見当はつくので、松田の解説¹³⁾が参考になる。

6. 高強度・高ヤング率繊維

芳香族ポリアミド（アラミド）系の繊維が近年脚光を浴びているもう一つの理由は、切断強度が 20 g/d 以上、初期弾性率が 500 g/d 以上という高度の性能を持つ繊維が作られたこと、それがポリペプチド以外ではなじみの少ない高分子の液晶系紡糸液を経由することによって達成されるという Du Pont 社技術陣の輝かしい研究成果に結びついたからである。ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリ(p-ベンツアミド)がその代表であった。いずれも 20 年近く以前から物質としては知られていながら高重合度のものが得難い、溶解性に乏しいなど、取り扱いが困難で深く追究されないままに置かれていた。例えば、固有粘度が 6 ぐらいのこの種のポリマーを濃硫酸に溶解すると 2~3% の濃度でほとんど流動性を示さなくなる。この分野についてもすでに総説や解説も出てきており²⁰⁾、最近の

第 1 図

注目すべき動きを特許公報に現われたデータで以下に論じる。

当初このような目的にかなうポリマーは第 1 図の骨格をアミド結合で連ねたものが必須と主張されていた²⁰⁾。この分子鎖の剛直性とアミド基の水素結合能が、硫酸のような強いプロトン酸の中で容易に高分子液晶を作らせる条件を整えていると解釈された。また、そのような紡糸液を適当な条件で凝固させれば、そのまま高強度、高ヤング率を有する繊維を得ることができ、さらに熱処理（一般に 400°C 以上）を加えることによってヤング率を大幅に増大させることができる。この骨格の中に、例えば 10 モル % 程度メタフェニレン基、ビス(4-フェニレン)エーテル基など異なった要素を入れると、得られる繊維の性質は大幅に低下する。このようなわけで上述の考え方は高強度・高ヤング率繊維を得るための必要にして十分な条件と考えられていた。Du Pont 社が自動車タイヤ補強用、樹脂補強用に開発してきた Kevlar は高重合度のポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)である。最近 Kevlar について懸念されるべき情報として、ポリマー生成時に好適な溶媒である HMPA ($[(CH_3)_2N]_3PO$) の吸入毒性をラットについて長期にわたって調べたところ、発がん性が認められたと Du Pont 自身が発表している²¹⁾。

芳香族環をエステル結合でつないだものは、Carborundum 社の成形用樹脂 Ekonol, Ekkcel があるが、その後、共重合などの変性によって高ヤング率繊維を得ている²²⁾。Du Pont は Kevlar の場合と同様に直線または平行軸方向に主鎖の伸びた剛直なポリエステル共重合体を作り、これが溶融状態で液晶状となることを認め、高速で溶融紡糸後、低温度から徐々に温度を上げて熱処理をすることによって Kevlar 以上の性能の繊維を得ている²³⁾。300°C 以上での溶融紡糸、紡出糸を微妙な条件下で融点直下までの熱処理など困難は多いが、カルボン酸とフェノールという直接的な原料から直接重合し、能率のよい溶融紡糸が適用されることは今後大いに期待の持てる分野であろう。

芳香族ポリアゾメチン（またはポリシッフ塩基）は従来から検討された素材であるが、加水分解を受けやすい、工業的に使用できる溶媒がないなどの理由で織

第7表 最近の特許に現われた高強力、高ヤング率繊維

ポリマーの繰返し単位				強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (g/d)	文献
12	1	900	32
75	25	300	100
6.6 (30.4)	1.8 (4.7)	547 (527)	33
70	30	100
7.3 (28) (44)	1.1 (3.2) (4.2)	916 (938) (1,118)	34
22	4.9	370	36
100	95	5
24	4.5	650	37
100	30	70
25	—	1,820	38
100	80	20					

維材料として十分な研究がなされていたとは思えない。Du Pont の P. W. Morgan は Kevlar をはるかにしのぐ高強力、高ヤング率繊維を得ている³⁴⁾。下の反応で当初常温エタノール中でオリゴマーを得、分離後押出機中で固相重合を進め、溶融紡糸したものを

熱処理することにより単繊維データとしては強度 44 g/d, ヤング率 1,118 g/d という値を得ている。耐加水分解性も実用上問題はないという。上述のポリエステルの場合も含めて置換基のある成分を使っている理由は結晶性を下げ、融点も下げるためであろう。

再びアラミド系にもどるが、東レはピペラジン骨格を共重合したポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)で耐屈曲疲労性の優れた繊維を得ている³⁵⁾。ピペラジンの代わりに屈曲性の高いメチレン鎖を5%共重

合してもポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の性質とほとんど変わらないことも示されている³⁶⁾。帝人からは3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを高率に共重合したポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)が提案されている。この重合体は HMPA を全く使用せず、溶液重合のまま硫酸を使用せず、均一相の湿式紡糸後、高率の熱延伸によって Kevlar なみの性能を発現させたところに特色がある³⁷⁾。最近になって剛直骨格の共重合体を硫酸に溶かし、液晶状紡糸原液から半乾半湿式紡糸後、溶剤を一部残した状態でわずかに延伸、脱溶剤後熱固定することによって黒鉛繊維なみのヤング率を持つ繊維を旭化成が提示した³⁸⁾、最近の特許に現われた高強力・高ヤング率繊維をまとめて第7表に示す。

7. 今後の問題

1960年代の新繊維開発は特殊ポリアミド繊維の開発で代表されたとみることができる。Nylon 4, Qiana, Nomex, Kermel, コーネックスなどである。さらに Kynol, Enkatherm, Durette などに加えてな

A: パラ配向アラミド, B: ボロン, C: 木綿, E: ポリエチレン, GL: ガラス, GR: 黒鉛, N: ナイロン, P: ポリプロピレン, R: レーヨン, RM: ラミー, S: スチール, T: ポリエステル, V: ポパール

第2図 各種工業用繊維の位置づけ
(データ: 化繊ハンドブックほか)

第8表 繊維の強度とヤング率³⁸⁾

	強度 (g/d)		ヤング率 (g/d)	
	理論	実際	理論	実際
ポリエチレン	250	23	2,060	430
ポリ(エチレンテ レフタレート)	200	10	950	150
ナイロン 66	215	10	1,780	50
か配向アラミド	165	28	1,500	1,400

がめれば有機繊維の耐熱性, 耐炎性が追求された時代であった。1970年代は繊維の極限の強度, 極限のヤング率が追求の焦点となり, 工業材料としての繊維革命が起こりつつある。Kevlarを始め各種炭素繊維, 耐アルカリガラス繊維, 炭化ケイ素繊維など, 人類が初めてつくり出した驚異的な強度や剛性を持つ新繊維が提案されている。これらの繊維の中からいくつかのものが選ばれ, 丈夫で, アルミよりも軽い材料として, 省資源, 省エネルギーという人類の背負った課題に測りしれない貢献をすることになろう。

ここでもう一度繊維の強度やヤング率はどこまで上げられるか考えてみる必要がある(第8表)。分子論的にみて強度はまだ分子の持つ強さの1/10が達成されたにすぎない³⁹⁾。従来の合成繊維の場合が1/20程度である。なぜ1/10が限界になるのか, 1/5にはならないのか, まだ人知の及ばない部分が残されているといえよう。繊維のヤング率に関してはすでに分子の剛性の域に達しているとみてよい³⁹⁾。さらにもう一つの疑問はなぜアラミドだけがそのような繊維になれたのか。上述のように剛直骨格, 液晶紡糸液は必須要件ではない。延伸配向によっても同様な性質の発見される

ことが示されたのである。ポリエチレンやポリアセタールについては超延伸の知見もあり²⁰⁾, より安価な素材から容易にこのような繊維性能に到達することができれば, さらに大きな利用の道が拓かれよう。扉は開かれるのを待っている。

文 献

- 1) R. M. Kossoff: The High Temperature Plastics Business Through 1985, Chemical Marketing Research, May 5 (1976), New York; *Eur. Chem. News*, **16**, June 4 (1976)
- 2) Du Pont: 特開昭 51-60736, -67498; ユニチカ: 特開昭 51-109057; Hooker Chemical: 特開昭 50-14899; 帝人: 特開昭 50-87461, -114473, -119072
- 3) 神戸博太郎編: 高分子の耐熱性, 培風館 (1970); 高分子の熱分解と耐熱性, 培風館 (1974)
- 4) G. A. Kuznetsov, et al.: *Polymer Sci. USSR*, **11**, 1691 (1969)
- 5) 小沢周二: 第7回電気絶縁材料シンポジウム, 電気学会, 9月18日, 東京 (1974)
- 6) 今井淑夫: 高分子予稿集, **25** [3] 521 (1976)
- 7) W. Memeger: *Makromol. Chem.*, **9**, 195 (1976)
- 8) 原 重義, 岩田 薫, 小沢周二: 石油学会誌, **17**, 111 (1974)
- 9) 小沢周二: 高分子学会予稿集, **25** [3] 551 (1976)
- 10) 小沢周二: 第7回関西繊維セミナー, 繊維学会, 3月29日, 大阪 (1974) 予稿集 II-2-11
- 11) J. O. Weiss, et al.: *J. Polymer Sci., C*, **19**, 29 (1967); L. D. Johnson, et al.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1825 (1969); D. J. Carlsson, et al.: *Polymer Letters*, **11**, 149, 683 (1973); 内山 宏, 小沢周二: 日化, **1975**, 473
- 12) 渡辺正元, 前川春樹: 織学誌, **23**, (繊維と工業) S 245 (1967); A. H. Frazer: *Polymer Symp.*, **19** (1967); 温品謙二: 高分子, **17**, 851 (1968); J. Preston: *Appl. Polymer Symp.*, **9** (1969); 坂本宗仙: 繊維と工業, **4**, 533 (1971); H. Herlinger: *Textile Praxis*, **27**, 181, 243 (1972); J. Preston: *Appl. Polymer Symp.*, **21** (1973)
- 13) 松田吉郎: 表面, **12**, 698 (1974)
- 14) JO 49-2922; *Appl. Polymer Symp.*, **9**, 89 (1969)
- 15) USP 3671542; 3767756; 3819587; JE 47-2489; -39458; -43419
- 16) USP 3600350; JE 45-36852; 46-25012; JO 49-2922; *Khim. Volokna*, **13**, 76 (1971); **14**, 20 (1972)
- 17) USP 3796693; JE 48-6415
- 18) USP 3327924; 化繊月報, **25** [7] 16 (1972); *Khim. Volokna*, **13**, 48 (1971); RUS 292006
- 19) プラスチックス, **24** [10] 85 (1973)
- 20) USP 3415782; JE 42-2936; *Khim Volokna*, **11**, 66 (1969); RUS 205208
- 21) JO 50-64522; Upjohn 社カタログ
- 22) USP 2772444

(355 頁へつづく)

熱 的 性 質 (°C)				
連続使用温度 ^{a)}	HDT ^{b)}	T _g	溶融温度	酸素指数 ^{c)} コスト (セント/cm ³)
177	66		220	3.49
149	77		240	2.41
150	74		272	30 2.25
205	48		270	>95 2.44
260	48		307	>95 4.23
210	274	278	—	42 2.47
175	203	228	—	40 1.51
260	260	310	—	44 3.09
180	>260	88	282	46.5 1.06
200	293	—	396	37 4.48
150	174	190	—	30 0.546

- 12) 平林庄司: 電気学会絶縁材料コロナ劣化委員会資料, 12-2 (1968)
- 13) 南角英男ら: 三菱電機技報, **49**, 199 (1975)
- 14) Dr. Beck: Brit. P 973377 (1964); Standard Oil: USP 3060191 (1962)
- 15) D. F. Loncrini: *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 440, 1531 (1966)
- 16) 鈴木勝男ら: 昭和 46 年電気学会全国大会 (1971) p 406
- 17) 細川悦雄ら: 昭和 48 年電気学会全国大会 (1973) p 301
- 18) 平岡幸郎ら: 昭和 49 年電気学会全国大会 **G-179**, (1974)
- 19) GE: 日特公, 昭 45-23156, 46-100; 東レ: 日特公, 昭 45-26753
- 20) 東レ: 日特公, 昭 45-26752
- 21) 昭和電線電纜: 日特公, 昭 48-14194, 49-30715, 49-30718
- 22) Schenectady Chem.: 日特公, 昭 50-15517; 日立化成: 日特公, 昭 49-23600
- 23) 東京特殊電線塗料: 日特公, 昭 49-46558, 49-47040, 50-5239, 50-20993
- 24) G. P. Brown: *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **EI-8** [2] 36 (1973)
- 25) G. P. Brown: *Proc. Elect. Insul. Conf.*, **9**, 183

(347 頁よりつづく)

- 23) *Appl. Polymer Symp.*, **21**, 101 (1973); JE 47-5433
- 24) *Text. Res. J.*, **44**, 665 (1974); JO 50-12322
- 25) *ibid.*, **41**, 146 (1972)
- 26) *Appl. Polymer Symp.*, **6**, 151 (1967); **9**, 159 (1969)
- 27) S. Africa 69-1356; 繊維科学, **16** [10] 58 (1974); 織学誌, **30**, 387 (1974)
- 28) *Angew. Makromol. Chem.*, **22**, 133 (1972); 化学, **27**, 931 (1972)
- 29) W. B. Black, J. Preston: High-Modulus Wholly Aromatic Fibers, Marcel Dekker, N. Y. (1973); 特集号, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, [3] (1975)

(1969)

- 26) D. J. Toop: *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **EI-7** [1] 32 (1972)
- 27) T. Ozawa: *Bull. Chem. Soc.*, **38**, 11 (1965)
- 28) P. M. DiCerbo: *Insulation/Circuits*, No. 2, 21 (1975)
- 29) 瀬野尾純二: 電気学会誌, **97**, 9 (1977)
- 30) 西崎俊一郎ら: 三菱電機技報, **40**, 1091 (1966), **41**, 751 (1967)
- 31) 西崎俊一郎: *OHM*, **55** [4] 29 (1968)
- 32) H. Yokono, et al.: *IEC*, 73CHO777-3EI-1, (1973) p 41
- 33) Westinghouse: 日特公, 昭 43-18716, 43-22649
- 34) 三菱電機: 日特公, 昭 44-22625, 45-39106, 46-8877, 47-14463
- 35) 三菱電機: 日特公, 昭 45-33362, 46-11701
- 36) Rhône Poulenc: 日特公, 昭 44-20625, 46-20813; 東芝: 日特公, 昭 45-9547
- 37) Rhône Poulenc: 日特公, 昭 46-23250; 東レ: 日特公, 昭 45-22553
- 38) 東芝: 日特公, 昭 48-32187
- 39) 東芝: 日特公, 昭 49-20080; Rhône Poulenc: 日特公, 昭 51-35520; 東レ: 日特公, 昭 49-1960, 50-9840; 三菱電機: 日特公, 昭 51-29760
- 40) 三菱電機: 日特公, 昭 51-40596, 51-21677, 51-36792
- 41) Rhône Poulenc: 日特公, 昭 50-25956; 東芝: 日特公, 昭 49-17437, 50-6351, 50-18920
- 42) 袴田武司ら: 日立評論, **58**, 871 (1976)
- 43) 奈良原俊和ら: 同誌, **58**, 1027 (1976)
- 44) 日立: 日特開, 昭 50-48100, 50-119897, 50-138097, 51-95497; 大日本電線: 日特開, 昭 51-95497
- 45) 日立: 日特開, 昭 50-56490, 51-9125, 51-52499; 大日本電線: 日特開, 昭 51-96896, 51-46397
- 46) S. L. Kaplan: *Plastic Design & Processing*, No. 11, 5 (1972)
- 47) T. T. Serafini, et al.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 905 (1972)
- 48) A. L. Landis: *SAMPE Meeting*, San Diego, Apr. (1975)
- 49) H. H. Gibbs, C. V. Breder: *ACS Polymer Preprints*, **15** [1] Apr. (1974)
- 50) A. M. Houston: *Material Engineering*, June, (1975) p 28

- 30) S. L. Kwolek: USP 3819587; 特公昭 50-12006 (Du Pont)
- 31) J. A. Zapp, Jr.: *Chem. & Eng. News*, Feb. 2, 3 (1976)
- 32) Carborundum: 特開昭 50-43223
- 33) Du Pont: 特開昭 50-157619, -158695
- 34) P. W. Morgan: 特開昭 51-138800
- 35) 神田拓馬: 特開昭 51-136917 (東レ)
- 36) Rhone Poulenc: 特開昭 51-1593
- 37) 小沢周二, 中川康雄, 松田吉郎, 西原利雄, 柚木英樹: 特開昭 51-76386, -136916 (帝人)
- 38) 松下哲夫, 鈴木洋司, 緑川雄三, 長沢啓作, 三石昌: 特開昭 52-12325, -12326 (旭化成)
- 39) E. E. Magat, R. E. Morrison: *Chemtech*, **6**, 702 (1976)