

剛直性高分子 PBO 繊維の特徴と用途

東洋紡績（株）大田康雄

要旨

近年、非常に高い引張り強度・弾性率を有するいわゆるスーパー繊維が注目を集めている。本稿では、各種スーパー繊維の開発状況を報告した後で、特に剛直系高分子からスーパー繊維を得る手法である「液晶紡糸法」のポイントと、その代表例として PBO 繊維の特性と用途につき解説を行った。PBO 繊維は有機素材としては最高レベルの強度・弾性率などの力学特性に加えて高度の難燃性、耐熱性を有し、それらの特性が有効に利用できる各種用途での応用が既に進んでいる。

1. はじめに

1970年代に登場したアラミド繊維は極めて高い強度・弾性率を有し、高強度繊維の先駆けとなった。その後、年々強度を向上した繊維が相次いで開発されてきた[1](図1)。特に21世紀を目前にして登場したPBO繊維は、アラミド繊維の約2倍の強度・弾性率を有し、しかも従来の有機繊維の概念を超える耐熱性・耐炎性を有しており、まさに第2世代の超スーパー繊維と言える。

[2,3]

本稿では、先ずスーパー繊維の過去の開発の経緯と最近の開発動向について簡単にまとめた後、当社が生産・販売を実施しているPBO繊維「ザイロン®」繊維の特徴と用途についての解説を行う。

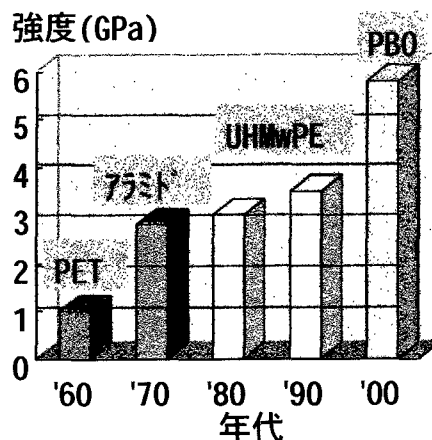


図1 スーパー繊維の開発の歴史

2. スーパー繊維の分類と開発の歴史[1]

表1に工業化あるいはそれが準備されている有機系のスーパー繊維の特性を、通常の繊維のそれらと比較としてまとめる。(表中の単位 cN/dtex は1.13を乗ずることでg/dに、また、密度と0.1とを乗ずることでGPaの単位にそれぞれ変換することができる。)

表に示す様に、各スーパー繊維は通常のナイロンやポリエステルに比較して2倍以上の引張り強度を有することが判る。この強さがスーパー繊維の共通の特徴であり、融点等の耐熱性を始め種々の性能(化学耐久性、力学的疲労特性、クリープなど)は繊維毎に異なる。(後述)

表1 主な有機系のスーパー繊維の物性と通常繊維との比較

タイプ (分類)	ポリマー	商品名	会社	強度 (cN/dtex)	弾性率 (cN/dtex)	融点/分解 温度 (°C)
通常の産業用繊維	ナイロン6	—	—	8	3.5	223
	PET	—	—	8	106	265
スーパー繊維 剛直性	パラ系アラミド	ケブラー®	東レ・デュポン	1.9	750	560
		トワロン®	Teijin Acordis	↑	↑	↑
		テクノーラ®	帝人	2.5	494	500
	ポリアリレート	ベクトラン®	クラ	2.0	494	300
ポリアゾール類	ザイロン®	東洋紡	3.7	1060-2200	670	
		M 5	Magellan	2.3	1941	530
屈曲性	ポリエチレン	ダイニーマ®SK60	東洋紡/DSM	2.6-3.5	883-1236	145
		ダイニーマ®SK71		3.5-4.0	1060-1413	~155
		ス⁴クラ®	Honeywell	2.6-3.1	1227-1804	146
	ポリケトン	(開発品)	Acordis等	16-20	192-360	
PVA	クラン-KII®	クラ	1.4-1.8			

これらのスーパー繊維を分類する方法として、その原料となるポリマーの種類、およびそれらの剛直性（どれほど固いか？）を目安にするのが便利である。その理由はポリマーの剛直性により、繊維の製造方法が大きく異なること、および繊維の特性（特に耐熱性・防炎性）が影響を受けるためである。表1に示すように、スーパー繊維は分子鎖が剛直なものと、柔軟なタイプの二つに大別できることがわかる。前者は、融点が高く、耐熱・防炎という用途にも使用することが可能である。

表2には主な繊維の構造式とともにその製造される紡糸方法についてまとめたものであり、イメージとして表の上から下へ向かうほど分子鎖は剛直であることを示している。

表2 スーパー繊維の構造と紡糸方法

分類	ポリマー	構造	商品名	紡糸方法
柔軟	ポリエチレン	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right)_n$	ダイニーマ スペクトラ	ゲル紡糸法
	ポリオレフィンケトン	$\left(-\text{C}-\underset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\underset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\underset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}- \right)_n$ R = -H or -CH ₃	開発中	ゲル紡糸法 熔融紡糸法
中間	共重合アラミド	$\left(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right)_m \left(-\text{PPTA}- \right)_n$	テクノーラ	湿式(溶液)紡 (等方相)
剛直	ポリアリレート	ベクトラン® (X:Y=7:3) $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right)_X \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right)_Y$	ベクトラン	液晶紡糸法 (熔融紡糸) (サートビック)
	PPTA	$\left(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right)_n$	ケブラー トワロン	液晶紡糸法 (E7-ギャップ 湿 リトビック液晶)
	PIPD	$\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \right]$	M 5 (開発中)	
	PBO	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]$	ザイロン	

これらの中で、スーパー繊維の先駆けとなったのは、DuPont社の「ケブラー®」の商標で知られるアラミド繊維であり、構造式で判るようにテレフタル酸と p-フェニレンジアミンとの縮重合物である。このポリマーは芳香環を有し、直線的な構造から予測されるように、非常に剛直な分子の特性を示し、そのような剛直ポリマーが溶液状態で液晶状態を示す（リオトロピック液晶）性質をうまく利用した、いわゆる「液晶紡糸法」という製糸方法により繊維化されることが見出されて。得られた繊維は、分子が非常に配向した構造を有し、力学物性も従来の繊維の2倍以上の強度を有することが判明して、商業化の第一号となった。[4] 基本的にはアミド結合を基本とすれば、種々の酸化合物とジアミンを組み合わせれば、同種の繊維を開発することが可能で、実際 DuPont 社を始め多くの研究者が、種々の組成を検討したが、性能とコストパフォーマンスでアラミド繊維を越えるものは現れていない。一方、帝人は上記の分子設計にむしろ直線性を阻害するような共重合を導入することで、有機溶剤に可溶な状態となり、通常の湿式紡糸～延伸工程という繊維製造プロセスが応用できることを見出して、「テクノラ®」の商標で事業化に成功している。前段の液晶紡糸による「ケブラー®」より弾性率は低いが、引張り強度は高く、また疲労性等の耐久性に優れるとして、独自の用途を広げている。[5]

一方、エステル結合を利用して芳香族系のポリエステルによりスーパー繊維を得る試みも多くの検討がなされてきたが、エステル結合は比較的回転の自由度があり、芳香族系ポリエステル類よりも剛直性を若干犠牲にすることで、ポリマーの分解温度を融点以下にする分子設計が可能であり、しかもこれらのポリエステルはメルト状態での液晶相（サーモトロピック液晶）を呈するため、溶剤を用いないメルトの状態で液晶紡糸を実施することが可能となった。（実際には紡糸した後、高温下での固相重合にて分子量を増加させて強度を向上させることが行われている。）商業的には表2の「ベクトラン®」が芳香族系ポリエステルとして現状唯一商業化されている。[6]

1970年代から1980年代に開発されたこれら剛直系の高分子に続いて開発されたのが、超高分子量ポリエチレンを原料とする「ダイニーマ®」や「Spectra®」であり、これらも後述する「ゲル紡糸法」とよばれる革新的な紡糸方法を見出されたのが開発のポイントである。ポリエチレンという極めて屈曲性に富むポリマーが原料であるにもかかわらず、スーパー繊維が製造可能であることを証明できた意義は大きい。その後、本手法を応用・発展させて、同じく超高分子量のポリビニルアルコールやポリオレフィンと一酸化炭素との共重合（ポリオレフィン・ケトン）などからのスーパー繊維の開発がアナウンスされている。また、1990年代後半になって、アラミド繊維よりさらに剛直な分子構造を持つ高分子としてヘテロ環を含有するポリマー類の液晶紡糸も積極的に検討され、ポリ-p-フェニレンベンズピスオキサゾールという高分子（PBO）より「ザイロン®」の商標名で新規なスーパー繊維が開発されている。このPBO繊維はアラミド繊維よりも強度が約2倍高く、耐熱性も100℃向上するなど、第二世代のスーパー繊維とも言える性能を有している。また、同じヘテロ環を有するポリマーからベンゼン環の代

わりにピリジン環を利用したポリマーである、PIPD : (poly -2,6- diimidazo [4,5-b:4',5'-e] pyridinylene-1,4 (2,5-dihydroxy) phenylene) (表2) から「M5」という繊維が開発中であるというアナウンスがあり、21世紀に入ってもスーパー繊維のチャンピオンを目指した開発が精力的に行われている。[7]

3. スーパー繊維の製糸技術

図2に各種ポリマーの持続長（ポリマーの剛直性の尺度）と商業的に到達した弾性率を図示する。意外にも、非常に柔軟な高分子と剛直な高分子でスーパー繊維が実現していることがわかる。その理由は、その両極端での最適な紡糸方法が開発されたことに由来する。すなわち、柔軟な高分子からはゲル紡糸法が、剛直な高分子からは液晶紡糸法が開発された。以下、本稿の

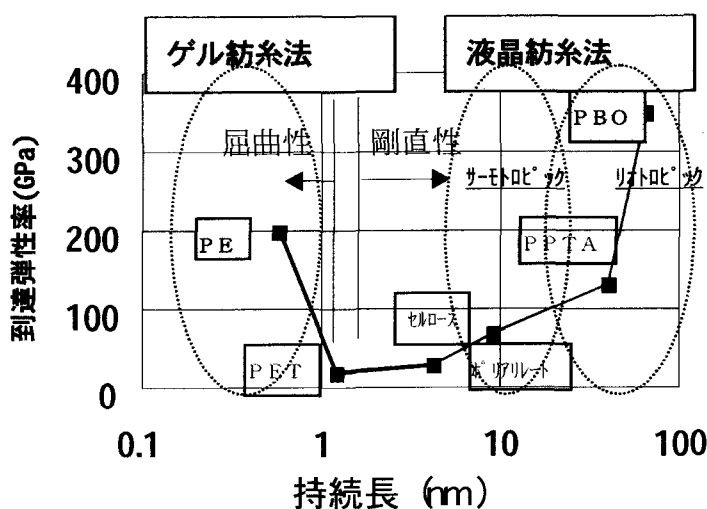


図2 ポリマーの持続長と到達弾性率および関連する紡糸方法

主題であるPBO繊維について当社が上市している「ザイロン®」を例にして紡糸方法の特徴と得られた繊維の特性ならびに用途例についてまとめる。

4. PBO繊維の開発の経緯[3]

図3に化学式を示すPBO(Poly-p-Phenylene Benzo-bis-oxazole)はいわゆるPolybenzazole類の一種であり、米空軍の研究者が中心に行ったラダーポリマーの研究の流れから生みだされた。直感的にも本構造は上記の要請を満足するおとが分かるが、事実予測される結晶弾性率は有機高分子の中で最高のレベルにある。本ポリマーはSRIが効率のよい重合ルートを発明したのをきっかけに、その基本特許を取得した最初米国空軍において研究が着手され、初期からその剛直な構造より耐熱性および高強度・高弾性率繊維を得ることができると着目されてきた。

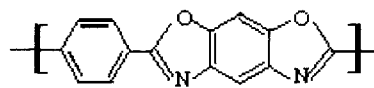


図3 PBOの構造式

当社はこの繊維の特許を取得したDow Chemicalと1991年から繊維の商業化についての共同研究を開始し、その後全世界での特許権を取得し「ザイロン®: Zylon®」の名前で世界に先駆けて商業化するに至っている。

図4にその製糸プロセスである液晶紡糸法の概要を示す。基本的にケブラーを含めて剛直な高分子はこの手法により高強度化される。剛直高分子がある溶液濃度以上で液晶性を示す性質を利用し、その液晶がズルやそれ以後の変形により分子鎖が整列する仕組みを上手く利用している。液晶紡糸法では紡糸で配向が完了するので通常は延伸を行わない。(ポリアリレートは前述のように熔融状態でリトルな液晶状態となる性質を利用し、熔融紡糸の後延伸・後重合を行っている。)

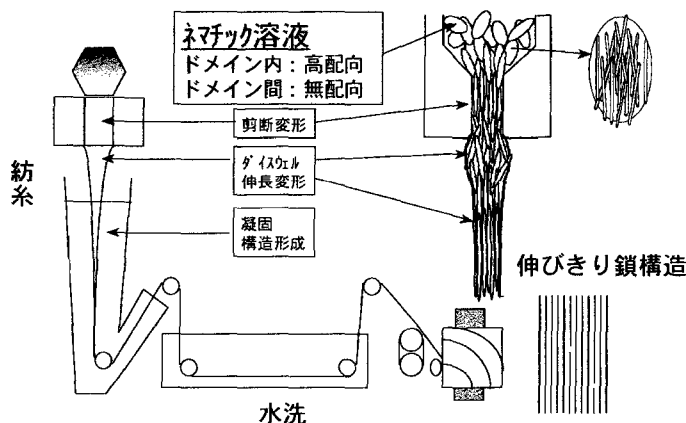


図4 ザイロンの液晶紡糸法プロセスの概念図

5. 「ザイロン®: Zylon®」の特徴[8]

PBOポリマーは図3の構造式が示すように極めて剛直な高分子であり、溶液中でネマチック液晶を形成し、いわゆる液晶紡糸法により繊維化される。ノズルから押し出されて脱溶剤された繊維は既に高強度・高弾性率を示すスーパー繊維(Zylon-AS)であるが、熱処理をする事(Zylon-HM)でさらに弾性率を向上させることができる。

ザイロン®繊維の基本特性を表3に示す。Zylon-HMの強度42g/d(5.8GPa)、弾性率2000g/d(280GPa)はアラミド繊維の約2倍であり、断面積当たりの力学特性(GPa表示での比較)において有機繊維で初めてスチールを陵駕した素材である。(図5)

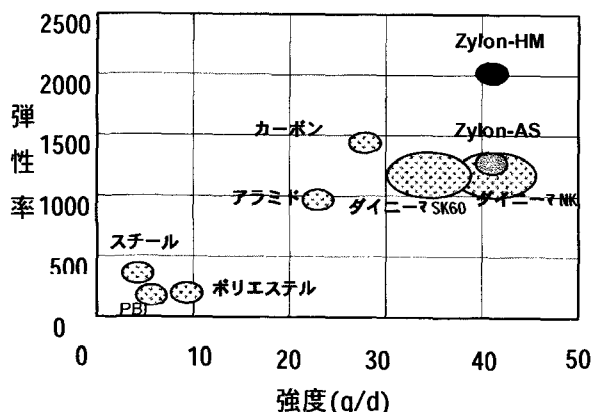


図5 各種繊維の強度と弾性率の比較

表3 Zylon®の物性一覧

	Zylon-AS	Zylon-HM
単糸デニール	1.5	1.5
密度 g/cm ³	1.54	1.56
強度 g/d (GPa)	42(5.8)	42(5.8)
弾性率 g/d (GPa)	1300(180)	2000(280)
切断伸度 %	3.5	2.5
吸湿率 (RH65%) %	2.0	0.6
分解温度 (空气中) °C	650	650
L01 (限界酸素指数)	68	68
誘電率100kHz (tan δ)		3.0(0.001)

図6に示すように、もう一つのザイロン®の大きな特徴は耐熱性と難燃性に極めて優れている点であり、L O I 値は68とこれまで最も高い防炎性を示すPBI繊維を大きく凌駕する。また、耐熱性は空気中での分解温度が650℃とアラミド繊維より100℃以上高く最高レベルである。図7に示すように、温度による物性の変化も極めて小さく高温環境下での各種応用に適している。その他、アラミド繊維よりも吸湿性は低くそれによる物性低下がほとんど無い。耐化学薬品性も良好で特に有機溶剤やアルカリに強く耐ブリーチ性にも優れるなどの特長がある他、最終的に燃焼しても有害な分解ガスがほとんど出ない(表4)ことも有用である。本繊維は、上記の力学および耐熱特性が最高レベルの有機素材であるにも関わらず、剛直な一次構造からは想像できない程のフレキシブルさを有することを利用して、編織物初め紡績糸やフェルト(写真3)とていうように幅広い製品に成形することが可能である。

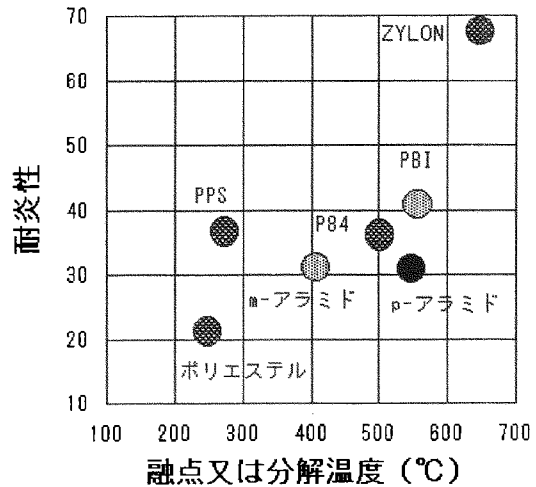


図6 各種繊維の耐熱性と難燃性(L.O.I. 値)の比較

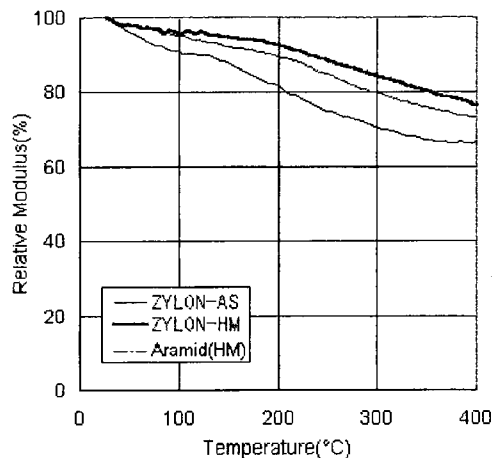


図7 ザイロン®弾性率の温度依存性

表4 PBO 繊維燃焼後の分解ガスの分析
Combustion gases (JIS K7217)

	CO	CO ₂	NH ₃	HCN	HCl	NOx	SOx
PBO	1>	2660	0.05>	0.57	0.01>	0.18	0.1
p-Aramid	112	2010	0.05>	25.1	0.01>	0.47	1.04

mg/g

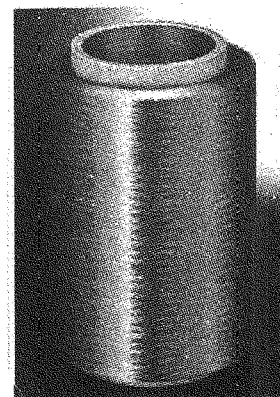


写真1 ザイロン®繊維

6. ザイロン®の応用開発

強度、弾性率といった力学特性を活かした緊張材、補強材、防弾製品分野と、熱的特性を活かした耐熱産業資材、防護衣分野に大別される。いくつかの用途例を紹介する。

6. 1 各種緊張材

高弾性率、寸法安定性、絶縁性を活かして、光ファイバーのテンションメンバー素材として期待されている。コードタイプ、ケーブルタイプの双方でケーブル径の削減あるいは同一径での通信容量の増加が可能になる。

ゴム補強分野では、ラジアルタイヤの補強繊維としてスチールを代替することが可能で、タイヤの軽量化により省エネルギーに寄与すると期待されている。

6. 2 高性能セールクロス(写真2)

競技用ヨットセールは、高強度・高弾性率繊維をフィルムラミネートした製品が主流になっている。風を受けた場合のセールの変形を最小限に抑えるために、より弾性率の高い繊維が求められており、

Zylon®の優れた力学物性が生かせる用途である。実際に、米国における競技大会で好成績を収めるなど実績が認められつつある。

6. 3 橋梁ケーブル

スチールケーブルでは自重が問題となってくるような長い橋梁では、軽量かつ高強度のケーブルが要求されている。比強度(重さあたりの強度)が高く、寸法安定性にも優れる Zylon®が適している。実現はまだ遠い将来だが、ジブラルタル海峡の最狭部に懸ける橋梁への検討が始まっている。

6. 4 スポーツ用途

軽量・高弾性率などの特性を活かした製品が、すでにテニスラケット、スキーストック、和弓弦、ライダースーツとして市場に投入され好評を博している。

6. 5 耐熱クッション材(写真3)

耐熱クッション材の分野では、アスベスト代替が現在進行している。350℃以下ではアラミド繊維や耐炎化繊維による代替が、350℃以上の領域ではそれら他にステンレス繊維あるいはセラミック繊維などの無機繊維による代替が検討されている。しかしながら、無機繊維の硬度に起因する製品の傷つきが問題になるような用途では、有機繊維の柔らかさが望まれている

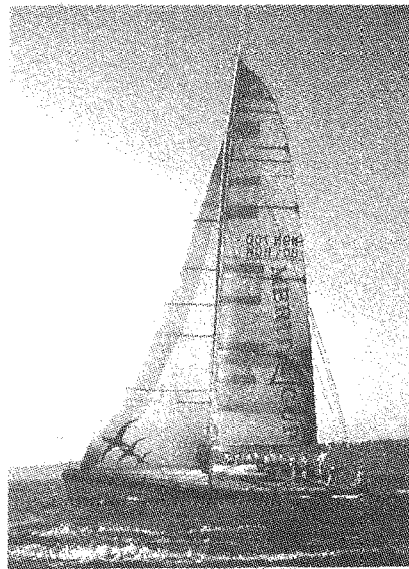


写真2. Zylon®使いセールクロス

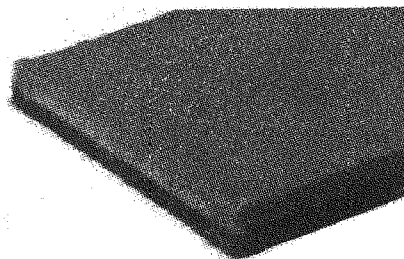


写真3 ザイロン®繊維ステーブルを用いた耐熱フェルト

た。上述したように Zylon®の分解温度は 650°Cと有機繊維では最高レベルであり、従来の有機繊維では使用が困難であった 350°C以上の高温領域でも使用可能である。

6. 6 消防服(写真4)

高い難燃性を示す Zylon®は、消防服素材として最適である。接炎後の炭化長が非常に小さく安全性が高い。優れた耐炎性により消防服のアウトファブリック素材としての期待は大きい。

6. 7 航空宇宙用途

宇宙用途では特に打ち上げ時のペイロード軽減のため比強度の高い素材は重要である。すでにスペースシャトルで紐やテープとして使用されている。また、2006年頃に予定されている金星探査ロボットの気球用素材として注目されている。上空の-10°Cから地表の 460°Cという広い温度域で使用可能な耐熱性の気球用膜素材としては Zylon®しか存在しない。

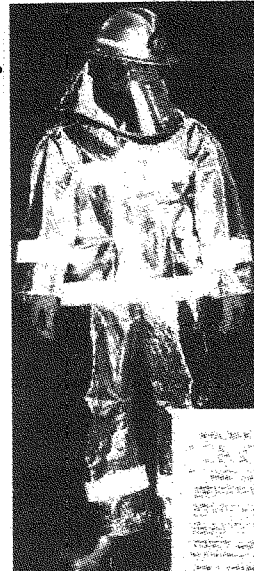


写真4 PBOを断熱材として使用した消防服

7. まとめ

近年、人々の活動範囲が拡大するに伴って、その活動分野での環境保護や省エネあるいはもっと身近な作業環境、安全や衛生といったものがより重要視される社会動向において、本稿で紹介した PBO 繊維を始めとするスーパーファイバーが貢献できる分野がますます増加することを期待したい。

参考文献

- [1] 功力利夫, 太田利彦, 矢吹和之著, 「高強度・高弾性率繊維」. 高分子学会(1988). : 繊維学会編: 「最新の紡糸技術」, 高分子刊行会(1992).
- [2] 東洋紡織-4°-ジ URL=<http://www.toyobo.co.jp/seihin/kc/pbo/index.htm>
- [3] 矢吹和之, 加藤克彦, 工業材料, p106, 46, No. 1(1998).
- [4] H.H. Yang and S.R. Allen, 「最新の紡糸技術」, p143, 高分子刊行会(1992).
- [5] 渡邊博佐, 「繊維基礎講座II」予稿集, p 74, 繊維学会(2001).
- [6] 中川潤洋, 「繊維基礎講座II」予稿集, p 94, 繊維学会(2001).
- [7] D.J. Sikkema, *Polymer*, 39(24), 5981(1998). : M.Lammers et al, *Polymer*, 39(24), 5999(1998).
- [8] 矢吹和之, 繊維機械学会誌, 48(12)p448(1995) : 繊維学会年次大会予稿, G-144. 1995.