

研究論文

湿式紡糸法によるポリイミド繊維の開発

金山賢治*¹

Development of Polyimide Fibers by Wet Spinning Process

Kenji KANAYAMA*¹Mikawa Textile Research Center *¹

4成分モノマーを原料として、ユーピレックス系ポリイミド（PI）溶液を重合し、粘度約 80Pa・sec、分子量約 19 万、濃度約 10%の n-メチル 2-ピロリドンに溶解したブロック共重合 PI 液を得た。これを紡糸液として、相分離による湿式紡糸法にて新規 PI 繊維の開発を目指した。開発 PI 繊維は、最大引張強度：約 8cN/dtex・10~20%、初期弾性率 14Gpa、耐熱性 Td-5（100℃基準で重量減少率 5%）425℃(Air)であった。耐熱性は市販品 PI 繊維よりも低かったが、強度と弾性率は市販品の 2 倍以上、伸度が大きい等の特性があった。今後ポリマー組成を再検討し、紡糸条件のスケールアップを図ることで、バグフィルター等の耐熱性素材への実用化が期待される。

1. はじめに

有機系耐熱性繊維として、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルケトン、PI等の各特徴ある繊維が開発されている¹⁾。

PI繊維は、これら有機系耐熱性繊維の内でも特に長期間の耐熱性や耐薬品性等の点で優れている。しかしながら、PIは可紡性が極めて劣るため、耐熱性を大きく犠牲にした熱可塑性PI以外には熔融紡糸では製糸できない。一般に非熱可塑性PIは、乾式紡糸法又は湿式紡糸法にて繊維化する。例えば、現在PI繊維として唯一上市されているInspec Fiber社のP84®は、乾式紡糸法で製糸されている²⁾。しかし、乾式紡糸法は、乾燥塔を加熱するためのエネルギーコストが高く、繊維径も細いものに限定される。また、湿式紡糸においては、紡糸液の可紡性を得るため、PI前駆体である有機溶媒に溶解したポリアミド酸（PAA）にて紡糸する。そして、PAA繊維を高温加熱又は化学処理にて脱水縮合（イミド化）してPI繊維とする³⁾。しかし、PAAは加水分解し易く保存性・安定性に欠け、イミド化で生じる水がボイド発生等の原因となる等の課題がある。

本研究では、上記製糸法とは異なる新規PI繊維の製造法として、溶剤可溶性PI液を湿式紡糸する方法を検討した。溶剤可溶性PI液は、耐熱性を低下させる代償に有機溶剤への溶解性を付与して、可紡性とPI液の安定性を得ている。本研究では、特に可紡性を向上させるために4成分からなるブロック共重合PIを使用した。湿式紡糸の

紡糸液としてPI液の粘度・分子量・濃度を調整した。そして、湿式紡糸の熱延伸条件等と機械的物性との関係を調べ、新規PI繊維の物性向上を目指した。

2. 実験方法

2.1 PI原料の開発

2.1.1 モノマーの選択

耐熱性と可紡性とのバランスの取れた溶剤可溶性PI液を得るため、芳香族無水カルボン酸として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、及び芳香族ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(HOABSO₂)を選択した(図1)。溶媒としてn-メチル2-ピロリドン(NMP)を使用した。

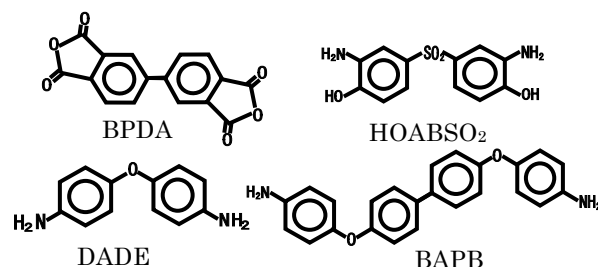


図1 モノマー

2.1.2 PIの重合

図2に示す装置を用いて2段重合法で重合した。初めにBPDA、BAPBを加え、次いでバレラクソン、ピリジン、NMP、トルエンを加え加熱・攪拌しながら第1重

*¹ 三河繊維技術センター 製品開発室

合を行った。一旦冷却後、BPDA、DADE、HOABSO₂及びNMPを追加し更に加熱・攪拌して第2重合を行った。

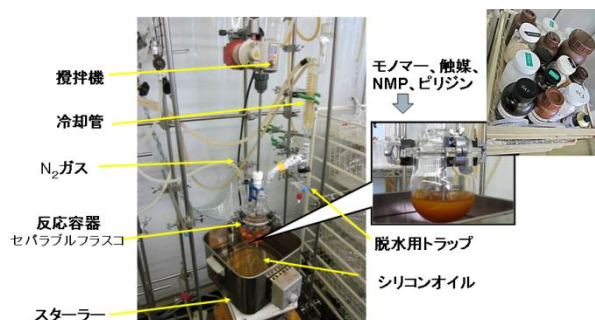


図2 重合装置

2.2 湿式紡糸

図3の装置で湿式紡糸して巻取った糸を1~2時間程水に浸漬した後に乾燥し、未延伸糸 (As-span) を得た。代表的な紡糸条件を以下に示す。

ノズル：φ0.12mm×60ホール、吐出量：2~4ml/min

吐出速度：5m/min、巻取速度：25m/min

凝固浴：1浴又は2浴、凝固液温度：室温

凝固液：水（第1凝固槽のみ）、40%w/v塩化カルシウム (CaCl₂)水溶液（第1凝固槽はCaCl₂、第2凝固槽は水）

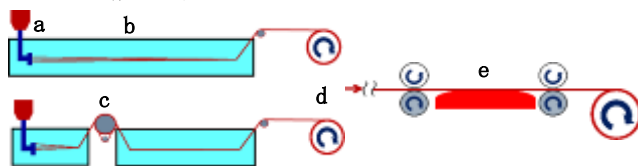


図3 湿式紡糸装置

2.3 熱延伸

As-spanを加熱板（図3e）に接触させながら、延伸倍率2~9.8倍、装置表示温度250~360℃にて熱延伸糸 (Heat-set)を得た。

2.4 性能評価

2.4.1 粘度

PI液の粘度を、コンプレート型回転粘度計（米国ブルックフィールド社製 HBDV-II + Pro CP, スピンドル:CPE-52）を用いて、せん断速度と液温度（20~40℃）を変えて粘度との関係を調べた。

2.4.2 分子量

分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）測定装置（東ソー株式会社製HLC-8320PC Eco SEC®）を使用した。標準ポリスチレンを基準として、数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）を測定した。

2.4.3 濃度

PI液をアルミ箔に薄くキャストして、NMPが蒸発し質量変化が無くなるまで乾燥（約250℃）した。乾燥前後の質量比から、PI濃度を質量百分率で計算した。

2.4.4 強伸度

JIS L 1013の引張強さ及び伸び率（標準時）に準じて測定した。但し、つかみ間隔：20mm、引張速度：20mm/min、定速伸長形（テンシロン万能引張試験機：RTC-1250A：株式会社・アンド・デイ製）を用いて、繰返し測定回数5~10とした。

2.4.5 弾性率

上記強伸度の測定時の荷重-伸び曲線データ、織度及び比重の結果から、JIS L 1013の初期引張抵抗力に準じて、初期引張ヤング率を計算しこれを弾性率とした。

2.4.6 織度

JIS L 1013の織度B法（簡便法）に準じて見掛け織度を測定した。但し、1mの長さの試料を5~10本採取しその重量から計算した。また、一部をオートパイプ式織度測定機（DC-11Bサーチ株式会社製）にて測定した。

2.4.7 比重

JIS K 2249-3:2011のピクノメータ法（ゲイ・リュサック形毛細管共栓ピクノメータ）に準じて測定した。但し、測定温度は20℃、繊維の水中体積膨張は無いものとした。

2.4.8 水分率

水分率は、JIS L 1013の平衡水分率に準じて測定した。但し、試料の質量は約1gとした。

2.4.9 限界酸素指数

JIS L 1091のE法に準じて、限界酸素指数（LOI）を測定した。但し、試験片はステンレス細線に繊維を巻き付けて測定した。

2.4.10 熱分析

示差走査熱量（DCS）、熱重量分析（TGA）、熱機械分析（TMA）にて耐熱性を測定した。装置はそれぞれ Thermo plus8230, 8120, 8310（株式会社リガク製）を用いた。昇温速度は10℃/min、雰囲気は空気（Air）又は窒素ガス（N₂）とした。

2.4.11 X線構造解析

広角X線回折（WAXD）及び小角X線散乱（SAXS）にて繊維の配向及び分子構造変化を測定した。装置及び測定条件を以下に示す。

WAXD：Smart Lab（株式会社リガク製）

40kV30mA Cu-K α 、測定温度：室温

SAXS：Nano StarU ブルカー・エイエックスエス株式会社製

測定温度：室温、カメラ長：1069mm、波長0.154nmX線管電圧50kV、電流50mA

3. 実験結果及び考察

3.1 溶剤可溶性PI液

溶剤可溶性PI液の分子組成(3BPDA・BAPB・DADE・HOABSO₂)_nを図4に示す。性能を表1に示す。

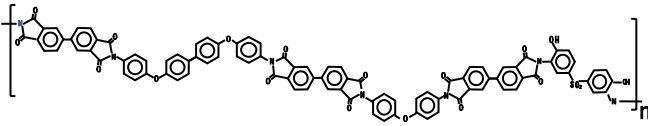


図4 溶剤可溶性PI液の分子組成

表1 PI液の性能

	粘度 (Pa·s)	分子量		Mw/Mn	濃度
		Mw	Mn		
測定値	80	19,300	8,000	2.4	10.4

モノマー選択では、カルボン酸をBPDAから無水ピロメリット酸に置き換えたKapton構造とすると、2段目の重合時に不溶となる。また、BPDAとPDA(1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン)とを組合せたUpilex構造でも同様に不溶となる。また、HOABSO₂の-OH基は結晶性を低下して水との親和性を大きくして、紡糸PIの失透(白化)と繊維内への水の逆浸透を防いでいる。分子構造は、屈曲が多く嵩高な立体構造で可撓性と可溶性を上げ、分子間会合を下げる事が重要と言える。

3.2 湿式紡糸及び熱延伸

3.2.1 凝固液の影響

凝固液検討のため、水とCaCl₂との比較を表2に示す。

表2 凝固液の影響

凝固液	最大強度 (cN/dtex)	最大延伸倍率	繊維断面
水	7.1	約10	円・楕円
CaCl ₂	4.4	約5	まゆ形

最大強度及び延伸倍率はCaCl₂の方が水よりも低い。また、断面形状が大きく異なる。CaCl₂では塩が完全水合し繊維内への水の浸透が殆ど無いと考える。このため一方向的な脱溶媒が急激な表面収縮となり変形断面となったと推測するが検証できていない。また、表面収縮したスキン層は流動性が低く、強度・延伸倍率に影響したと考える。

3.2.2 熱延伸による物性変化と配向・構造変化

各温度の熱延伸倍率と繊維度・強伸度・弾性率との関係を図5、図6、図7に示す。

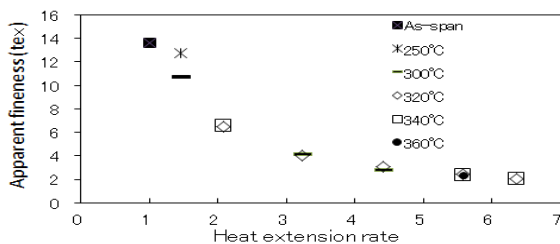


図5 繊維度と延伸倍率

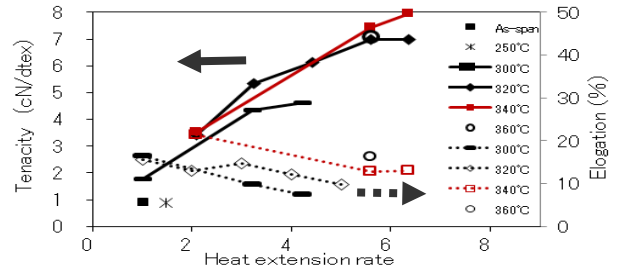


図6 強伸度と延伸倍率

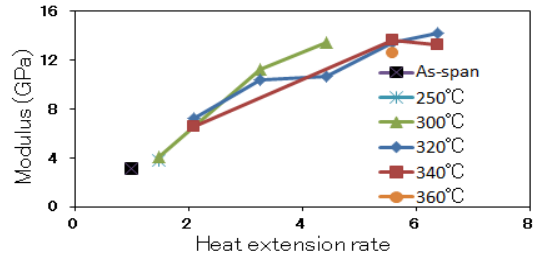


図7 初期弾性率と延伸倍率

最大強度は約8cN/dtex、伸度約10%、最大弾性率約14GPaであった。高延伸するほど、繊維度は小さく、高強度、低伸度になる。共重合高分子を相分離で湿式紡糸した繊維としては実用レベルの物性と言える。更に高分子量化・高延伸・高配向で高い物性が期待される。

延伸温度300~360°Cでは4倍以上延伸可能であるが、250°Cでは約2倍で糸切れし延伸できない。最適温度300~360°C、約6倍延伸が最適条件であった。なお、温度と強伸度・弾性率との関連は明確でなかった。

次に、延伸による分子配向と構造変化を確認するため、As-span及びHeat-setのWAXD・SAXSの観察像・解析結果を図8、図9、図10に示す。

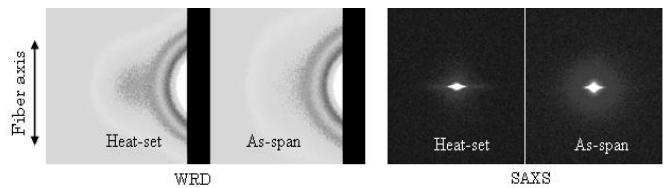


図8 WAXD・SAXSの観察画像

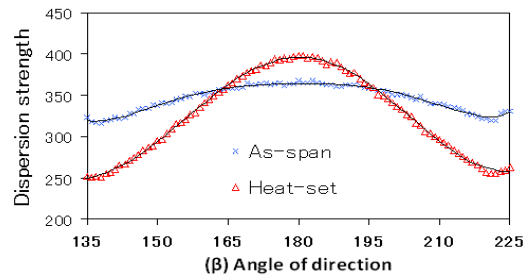


図9 WAXDの方位角分布曲線

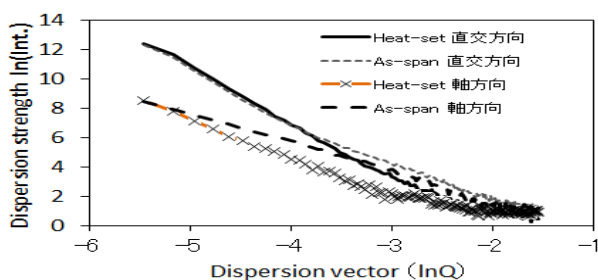


図10 SAXS プロファイル

図8を円積分分析すると、Heat-set は約 4~6Åでの軸方向の何らかの構造変化が示唆される。図9のピーク半値幅から配向度は As-span 約 70%、Heat-set 約 74%となる。図10の Heat-set は低 Q 領域で勾配が大きくなり、As-span より長い構造体であると言える。繊維軸方向と直交方向とを比較すると、Heat-set の方が散乱強度の差が大きいことから、Heat-set の方が高い異方性であると言える。以上から、熱延伸にて非晶高分子の配向化、及び原子間力や水素結合等の微細構造変化が起こり、物性が向上したと考える。

3.3 耐熱性の評価

DSC 及び TMA では Tg は不明であった。Heat-set と P84®とを比較した TGA 及び TMA の結果を図11、図12に示す。

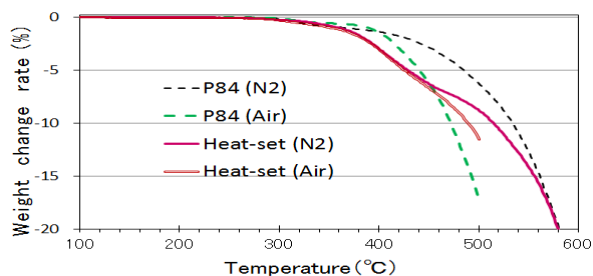


図11 TGA 測定結果

室温から1度約250°Cで1時間加熱した後に100°Cまで冷却した試料を測定した。

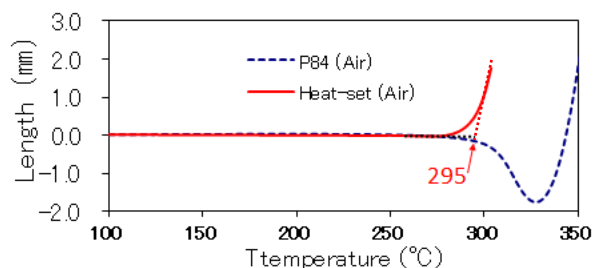


図12 TMA 測定結果

図11のHeat-setのTd-5 (100°Cを基準とした重量減少率5%の温度) は、425°C(Air)、430°C(N₂)となり、P84®よりも低い。図12のHeat-setでは約295°C(Air)で同様にP84®より低い温度で寸法変化する。これらの要因として、-SO₂-基や-OH基・-O-結合・m-配位芳香族環を有する分子組成が、耐熱性を下げていると考える。耐熱性の

向上には、再度組成の検討が必要と考える。

3.4 PI 繊維

試紡 PI 繊維の写真と性能とを図13、表3に示す。

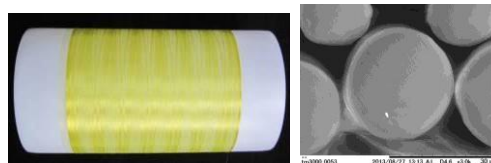


図13 試紡 PI 繊維の外観と断面写真の例

表3 性能の一例

性能	Heat-set	P84 ^{2), 4)}
繊度 (dtex)	2~14	(2der)
水分率 (%)	3.4	3.0
比重 (密度)	1.40	1.41
強度 (cN/dtex)	8.0	3.7
破断伸度 (%)	10~20	20~30
初期引張弾性率 (GPa)	14	4
5%重量減少温度 (°C)	425	500
限界酸素指数	39*	40*

*相対比較した当所実測値

4. 結び

- (1) 湿式紡糸液として、粘度約 80Pa·sec、分子量約 19 万、濃度約 10%の共重合 PI/NMP 液を重合した。
- (2) この PI 液を湿式紡糸・熱延伸した繊維の耐熱性は Td-5%:425°Cで、引張強度は約 8cN/dtex、伸度 10~20%、弾性率 14GPa であった。
- (3) 熱延伸することで非晶高分子の配向化及び微細構造変化が起こり、繊維の機械物性が向上する。
- (4) 実用化に向けた新規 PI 繊維の課題として、分子組成を見直し耐熱性を更にする必要がある。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成 24 年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプにより実施した。また、PI の合成はソルピー工業株式会社の協力により、繊度測定は岡崎市総合検査センターの協力により実施した。

文献

- 1) 今井淑夫：繊維学会誌，50(6)，216-218(1994)
- 2) 和田有文：繊維学会誌，50(3)，119-122(1994)
- 3) 神田拓馬，松田敏和，坂本正典：繊維学会誌，40(12)，42-49(1984)
- 4) <http://www.toyobo.co.jp/seihin/fb/procon/p84.htm>