

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298650

(P2005-298650A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 77/10

C08K 3/36

D01F 6/90

F I

C08L 77/10

C08K 3/36

D01F 6/90 331

テーマコード (参考)

4J002

4L035

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115778 (P2004-115778)

(22) 出願日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(74) 代理人 100099678

弁理士 三原 秀子

(72) 発明者 新田 英昭

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 松村 俊一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4J002 CL061 DJ016 GK00

4L035 BB04 BB89 EE09 JJ09

(54) 【発明の名称】 全芳香族ポリアミド樹脂組成物およびコンポジットファイバー

(57) 【要約】

【課題】 全芳香族ポリアミド繊維の力学特性を改善する。

【解決手段】 下記式(A)及び(B)

—NH—Ar¹—NH— (A)—OC—Ar²—CO— (B)(Ar¹, Ar² は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表す。)

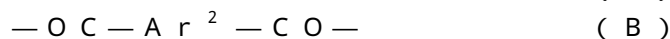
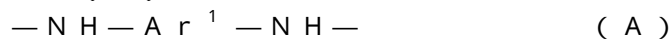
の構成単位から主としてなる全芳香族ポリアミド100重量部と平均粒子径1～500nmのコロイダルシリカ0.01～10重量部とからなる全芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (A) 及び (B)



(Ar¹, Ar² は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基を表わす。)

の構成単位から主としてなる全芳香族ポリアミド 100 重量部と平均粒子径 1 ~ 500 nm のコロイダルシリカ 0.01 ~ 10 重量部とからなる全芳香族ポリアミド樹脂組成物。

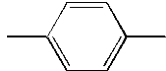
【請求項 2】

コロイダルシリカが 0.1 ~ 3 重量部である請求項 1 の全芳香族ポリアミド樹脂組成物 10。

【請求項 3】

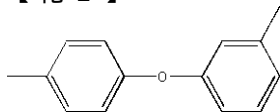
全芳香族ポリアミドが、Ar¹ が

【化 1】



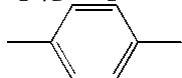
及び / または

【化 2】



であり、Ar² が

【化 3】

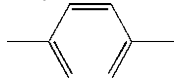


である請求項 1 または 2 に記載の全芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】

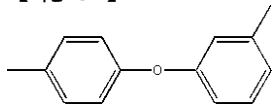
全芳香族ポリアミドが、Ar¹ が

【化 4】



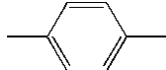
及び

【化 5】



からなり、両者のモル比が 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 であり、Ar² が

【化 6】



である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物からなるコンポジットファイバー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全芳香族ポリアミドの樹脂組成物およびコンポジットファイバーに関するものである。より詳しくはコロイダルシリカとコンポジット化することにより全芳香族ポリアミド繊維の力学特性を改善する技術に関する。

【背景技術】

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

コロイダルシリカは、主として粒状の二酸化珪素であり、これまで研磨剤、塗料用改質剤、紙、プラスチック、金属等への表面処理剤、接着剤、触媒、電池、セラミックスへの添加剤、顔料等、極めて多岐に亘る産業分野で用いられている素材である。かかる広範囲な用途展開は主としてコロイダルシリカの防滑性、研磨性、接着性などの優れた特性を利用したものであり、いわば機能性素材として用いられてきたものである。その反面、例えば樹脂とのコンポジットにより力学特性を向上させるといった構造材料としての面からは形状が粒径であることもあり、炭素繊維やガラス繊維、あるいは近年研究が盛んなカーボンナノチューブ等に比べてこれまであまり着目されておらず研究例が少なかった。例えば特殊な処理をして分散性を向上させたコロイダルシリカと熱可塑性樹脂との複合材料からなる射出成形品で曲げ特性が向上したという例が報告されている（特許文献 1，2 参照）。

10

【 0 0 0 3 】

全芳香族ポリアミド樹脂（一般にアラミド樹脂と呼ばれる）は剛直な芳香族環を連結させた構造をとり、耐熱性、力学特性、耐薬品性等に優れた素材として、主として繊維の形で防弾繊維、電気絶縁材料、各種補強剤等に広く利用されており工業的に重要性が高いものであるが、使用される用途に応じてアラミド繊維により高度な特性が要求されるようになってきている。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 9 - 1 5 1 2 7 4 号公報

20

【特許文献 2】特開平 9 - 1 5 1 3 1 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明の課題はアラミド繊維の力学特性、特に繊維の引っ張り特性、特に弾性率を改善することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは鋭意検討した結果、粒径の小さなコロイダルシリカを用いて全芳香族ポリアミドのコンポジットファイバーを作成すると、驚くべきことにもともと高いレベルにあるアラミド繊維の力学物性がさらに大幅に向上することを見出した。特にジアミン成分がある特定のモノマーの組み合わせからなる共重合体であり、等方性溶液から紡糸を行い、次いで高温で高延伸させることにより得られるアラミド繊維の場合にその向上効果が高いことを見出し本発明に到達した。

30

【 0 0 0 7 】

すなわち本発明は、全芳香族ポリアミド 1 0 0 重量部と平均粒子径 1 ~ 5 0 0 n m のコロイダルシリカ 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部とからなる全芳香族ポリアミド樹脂組成物である。コロイダルシリカが 0 . 1 ~ 3 重量部であることがより好ましい。またかかる樹脂組成物からなるコンポジットファイバーである。本発明に用いられる好ましい全芳香族ポリアミドとして、特定の成分からなる全芳香族ポリアミドを挙げる事が出来る。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

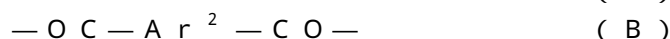
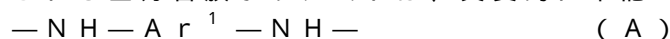
本発明で得られるアラミド繊維のコンポジットファイバーは、力学特性、特に繊維軸方向の引っ張り特性、特に弾性率が大幅に向上するというメリットを有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明について詳述する。

本発明に用いられる全芳香族ポリアミドは、実質的に下記式（A）及び（B）



50

上記一般式 (A)、(B) において、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基を表す。

の 2 つの構成単位が交互に繰り返された構造からなる全芳香族ポリアミドである。

【0010】

上記 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基であるが、その具体例としては、メタフェニレン基、パラフェニレン基、オルトフェニレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、4,4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、4,4'-ジフェニレンスルフィド基、4,4'-ジフェニレンスルホン基、4,4'-ジフェニレンケトン基、4,4'-ジフェニレンエーテル基、3,4'-ジフェニレンエーテル基、メタキシリレン基、パラキシリレン基、オルトキシリレン基等が挙げられる。

10

【0011】

これらの芳香族基の水素原子のうち 1 つまたは複数がそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数 6 ~ 10 の芳香族基で置換されていてもよい。なお、上記式 (A) 及び / 又 (B) の構成単位が、2 種以上の芳香族基からなる共重合体であっても差し支えない。また上記式 (A) 及び (B) 以外にも物性を損なわない範囲で少量の他成分が含まれていても差し支えない。

【0012】

20

これらのうち、 Ar^1 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3,4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と 3,4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましく、パラフェニレン基と 3,4'-ジフェニレンエーテル基とを併用した場合にはそのモル比が 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 の範囲にあることがさらに好ましい。

【0013】

Ar^2 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好ましく、パラフェニレン基がさらに好ましい。

【0014】

本発明において好適に用いられるものの一つとして、 Ar^1 がパラフェニレン基及び 3,4'-ジフェニレンエーテル基でありそのモル比が 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 の範囲にあり、 Ar^2 がパラフェニレン基である全芳香族ポリアミドを挙げることが出来る。

30

【0015】

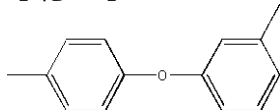
すなわち全芳香族ポリアミドが、 Ar^1 が

【化 1】



及び / または

【化 2】



であり、 Ar^2 が

【化 3】



であることが好ましい。

【0016】

また全芳香族ポリアミドが、 Ar^1 が

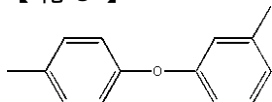
40

【化 4】



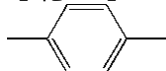
及び

【化 5】



からなり、両者のモル比が 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 であり、 Ar^2 が

【化 6】



であることが好ましい。

【0017】

これらの全芳香族ポリアミドは溶液重合法、界面重合法、熔融重合法など従来公知の方法にて製造する事が出来る。重合度は芳香族ジアミン成分と芳香族ジカルボン酸成分の比率によりコントロールすることが出来、得られるポリマーの分子量としては 98 重量%濃硫酸に 0.5 g / 100 mL の濃度で溶かした溶液を 30 にて測定した特有粘度 (inherent viscosity) η_{inh} が 0.05 ~ 2.0 dL / g であることが好ましく、1.0 ~ 10 dL / g の間に有るものがより好ましい。

【0018】

本発明で用いるコロイダルシリカは、その平均粒子径が 1 ~ 500 nm のものであり、好ましくは 5 ~ 300 nm、より好ましくは 5 ~ 150 nm である。平均粒子径が小さいものは好ましいが 1 nm 以下のものは製造が難しい。また平均粒子径が 500 nm 以上と大きい場合は本発明のコンポジットファイバーの力学特性を向上させることが困難となる。コロイダルシリカの平均粒子径は、レーザー回折法、動的光散乱法等の粒径および粒径分布測定方法を用いて測定することが出来る。コロイダルシリカのようにナノサイズ粒子の場合は 1 次粒子から 2 次粒子へと凝集構造をとり易いが、ここでいう平均粒子径とは 1 次粒子の粒径サイズのことを示す。

【0019】

本発明では、1 次粒子の構造がほぼ球状であり粒度分布が狭いコロイダルシリカを好ましく用いることが出来るが、それ以外にもある程度フィラー形状となったもの、球状粒子同士が鎖状に連なって細長い形状をしたコロイダルシリカも好適に用いることが出来る。

【0020】

かかるコロイダルシリカは従来公知の方法で製造され、珪酸ソーダ法、ゾルゲル法等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】

一般にコロイダルシリカは水やアルコール等の溶媒に分散したゾル状態で用いられるが、本発明ではコロイダルシリカに用いられる溶媒と全芳香族ポリアミドの紡糸に用いられる溶媒とが、例えばコロイダルシリカの凝集を引き起こす、あるいは紡糸が困難となる等互いに悪い影響を与えないものを用いることが好ましい。かかる観点からコロイダルシリカの好ましい分散溶媒として、水、メタノールやイソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール等の 2 価アルコール類、アセトンや MEK 等のケトン類、ジメチルアセトアミドや N - メチル - 2 - ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒類を挙げることが出来る。これらの溶媒に対する分散性を高めるためにコロイダルシリカの表面変性、溶媒の pH 制御、分散剤やカップリング剤の使用等を行っても良い。該溶媒におけるコロイダルシリカ濃度としては、特に制限はないが通常 1 ~ 50 重量%の範囲のものが用いられる。濃度が高すぎると均一分散が困難となり、また逆に濃度が低すぎるものもアラミド樹脂との混合溶液調製時に多量の溶媒が必要となるため好ましくない場合がある。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明の全芳香族ポリアミド樹脂組成物およびそのコンポジットファイバーの組成としては、全芳香族ポリアミド100重量部に対して、コロイダルシリカが0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、より好ましくは0.1~3重量部である。コロイダルシリカが0.01重量部未満だとコンポジットファイバーの力学特性の向上効果が観察されにくく、逆に10重量部以上であっても力学物性を向上させることが困難となる。

【0023】

本発明のコンポジットファイバーの製造法としては、全芳香族ポリアミドとコロイダルシリカの混合溶液を調製し、その混合溶液から紡糸する方法が好ましい。かかる際に用いられる溶媒としては、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、あるいは100%硫酸、りん酸、ポリりん酸、メタンスルホン酸等の酸溶媒が挙げられる。

10

【0024】

混合溶液を調製する方法としては、公知のいかなる方法でも適用できるが、最初ゾル状態のコロイダルシリカが凝集等を起こさずに均一に分散するよう調製することが望ましい。かかる観点から好ましい調製方法の一つとして、コロイダルシリカゾルに、その添加により凝集等が起こらない溶媒を加えてまずコロイダルシリカゾルを希釈した後、全芳香族ポリアミド溶液あるいは固体の全芳香族ポリアミドを添加して混合させるという方法を挙げることが出来る。

【0025】

かくして得られた混合溶液から、湿式、乾式、乾式湿式の併用いずれかを用いてコンポジットファイバーの紡糸を行うことが出来る。 Ar^1 と Ar^2 がともにパラフェニレン基であるポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の場合は、100%硫酸、りん酸、ポリりん酸、メタンスルホン酸等の酸溶媒を混合溶媒として、液晶紡糸によりコンポジットファイバーを得ることが出来る。液晶紡糸では通常、高いドラフト比でキャップから溶液を紡糸することにより配向させることができる。

20

【0026】

また全芳香族ポリアミドが例えば、 Ar^1 がパラフェニレン基及び3,4'-ジフェニレンエーテル基でありそのモル比が1:0.8~1:1.2の範囲にあり、 Ar^2 がパラフェニレン基である全芳香族ポリアミドの場合は、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒を混合溶媒として乾湿式紡糸を行った後、高温下、高倍率で延伸配向させることによりコンポジットファイバーを得ることが出来る。かかる際の好ましい延伸倍率としては2~40倍、より好ましくは5~30倍であるが、最大延伸倍率(MDR)になるべく近づけて延伸することが力学物性の面で望ましい。好ましい延伸配向時の温度としては100~800、より好ましくは200~600である。

30

【実施例】

【0027】

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

(1)コロイダルシリカの粒子径：大塚電子(株)製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000を使用して求めた。シリカゾルを溶媒で希釈後、 Ar レーザーにて25で動的光散乱測定を行い、ヒストグラム法解析により粒度分布を求めて平均粒子径を算出した。

40

(2)繊維の機械特性：オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機1225Aを用いて、得られた繊維の単糸での引張り試験を行い、弾性率および強度を求めた。

【0028】

[参考例1：アラミド樹脂溶液の作成]

十分に乾燥した攪拌装置付きの三口フラスコに、脱水精製したNMP2150g、p-フェニレンジアミン27.04g及び3,4'-ジアニジフェニルエーテル50.06gを常温下で添加し窒素中で溶解した後、氷冷し攪拌しながらテレフタル酸ジクロリド101.51gを添加した。その後徐々に昇温して最終的に80、80分反応させたところで水酸化カルシウム37.04gを添加して中和反応を行い、NMPのアラミド樹脂溶

50

液を得た。得られたドーブを水にて再沈殿することにより得たアラミド樹脂の濃度 $0.5 \text{ g} / 100 \text{ mL}$ の濃硫酸溶液を 30°C で測定した特有粘度 η_{inh} は $3.7 \text{ dL} / \text{g}$ であった。

【0029】

[実施例 1]

日産化学工業（株）製の球状コロイダルシリカの IPA 分散液 [商品名：オルガノシリカゾル IPA - ST（シリカ濃度 30%、粒子径 10 - 20 nm）] 0.5 g に NMP 50 g を加え、室温で攪拌したところ均一に分散した透明な溶液を得た。別途このオルガノシリカゾル IPA - ST の動的光散乱測定を行ったところ、IPA で希釈して測定した場合は平均粒子径 42 nm 、NMP で希釈した場合は平均粒子径 32 nm であり、NMP 溶媒の添加により何らコロイダルシリカ粒子の凝集等が起こっておらず分散性が保たれていることを確認した。このコロイダルシリカの NMP / IPA ゾルに参考例 1 で作成したアラミド樹脂溶液 247.5 g を加えて温度 80°C で 4 時間攪拌することにより、アラミド樹脂 / コロイダルシリカ = $99 / 1$ （重量比）の混合溶液を得た。かくして得られたポリマードーブを孔径 0.3 mm 、 $L / D = 1$ 、孔数 5 個のキャップを用いて、シリンダー温度 50°C にて NMP 30 重量%の水溶液である温度 50°C の凝固浴中に速度 $3 \text{ m} / \text{分}$ にて押出した。キャップ面と凝固浴面との距離は 10 mm とした。凝固浴から取り出した繊維を 50°C の水浴中にて水洗し、 120°C の乾燥ローラーで乾燥後、 500°C の熱板上にて延伸させた。先にこの延伸工程における最大延伸倍率（MDR）を求め、実際はその 0.9 倍の倍率（ 20.1 倍、速度 $60.3 \text{ m} / \text{分}$ ）で延伸を行いコンポジットファイバーを得た。得られたコンポジットファイバーの単繊維径は 2.26 d tex であった。また繊維の引っ張り試験より、弾性率は 87.2 GPa 、強度は $28.3 \text{ cN} / \text{d tex}$ であった。

【0030】

[実施例 2]

実施例 1 で用いた球状のコロイダルシリカを、日産化学工業（株）製の鎖状（パールネックレス状）コロイダルシリカの IPA 分散液 [商品名：オルガノシリカゾル IPA - ST - UP（シリカ濃度 15%、粒子径 $40 - 100 \text{ nm}$ ）] 1.0 g に変更した他は実施例 1 と同様にして混合溶液を調製した。実施例 1 と同様に別途このオルガノシリカゾル IPA - ST - UP の動的光散乱測定を行ったところ、IPA で希釈して測定した場合は平均粒子径 84 nm 、NMP で希釈した場合は平均粒子径 75 nm であり、NMP 溶媒の添加により何らコロイダルシリカ粒子の凝集等が起こっていないことを確認した。かかる混合溶液を用いて実施例 1 と同様にして紡糸を行い、 $\text{MDR} \times 0.9$ 倍の倍率で延伸してアラミド樹脂 / コロイダルシリカ = $99 / 1$ （重量比）のコンポジットファイバーを得た。このコンポジットファイバーの各種物性を表 1 に示した。

【0031】

[比較例 1]

参考例 1 で作成した NMP のアラミド樹脂溶液 247 g に、さらに NMP 50 g を加えて温度 80°C で 4 時間攪拌することにより、実施例 1 とほぼ同じポリマー濃度でコロイダルシリカを含まないアラミド樹脂溶液を得た。この溶液から実施例 1 と同様に紡糸を行い、 $\text{MDR} \times 0.9$ 倍の倍率で延伸してアラミドファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。

【0032】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
コロイダルシリカ組成 (w t %)	1	1	0
単繊維太さ (d t e x)	2. 2 6	2. 1 0	2. 0 8
引っ張り弾性率 (G P a)	8 7. 2	9 1. 9	8 0. 4
伸度 (%)	4. 4	4. 5	4. 1
引っ張り強度 (c N / d t e x)	2 8. 3	2 9. 0	2 2. 7