

## アラミドフィルム「アラミカ」

旭化成工業株式会社 製品技術研究所 藤原 隆  
電話 0982-22-6937、FAX 0982-22-6098  
E-mail a7201419@ut.asahi-kasei.co.jp

### 1. はじめに

アラミドは芳香族ポリアミドとも呼ばれる耐熱性のポリマーであり、パラ系のアラミドであるポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）は、耐熱性および機械的特性に優れた高性能繊維として広く用いられてきている。

我々はPPTAの液晶溶液から相転換法によってフィルムを製造する技術を開発し、PPTAアラミドフィルム「アラミカ」として実用化した。ここではアラミカについて、製造方法、フィルムの構造、性能の特徴、エレクトロニクス分野を中心とした応用例等を紹介する。

### 2. PPTA溶液の性質

PPTAを濃硫酸等の強酸に溶解した濃厚溶液はリオトロピック液晶状態を呈し、この状態では、溶液は分子鎖が一方方向に配列した微小なドメインの集合体であり光学異方性を示す。更にこの液晶状態の溶液がせん断または伸長変形すると、分子鎖が流動方向に配向する。このため、溶液は良好な流動性を示し、高濃度溶液からの成型が可能である。

Kevlarに代表されるアラミド繊維の製造はこの液晶状態での分子の配向を利用した技術である。即ち、PPTAの液晶溶液を紡口から押し出し、ドラフトをかけて伸長変形させた後に凝固させることにより、液晶状態の分子配向をそのまま固定して、分子鎖が繊維軸方向に強く一軸配向し、高強度、高弾性率を有する繊維を得ることが出来る。

これに対し、液晶溶液からのフィルムの製造は、繊維に比べてより困難である。フィルムの場合には、面内に特性がバランスした等方的なフィルムが一般的に要求される。通常、この等方的なフィルムは、ポリマー融液または溶液を押し出して得た無配向体を、ブロー延伸、2軸延伸等により2次元的に分子鎖を配向させることにより得られる。しかし、液晶状態から製膜しようとした場合には、分子鎖が流動方向のみに自発的に配向し、1次元配向体となるため、2次元配向させるのが難しく、通常の方法では等方的なフィルムは得られ難い。

我々は、PPTAの液晶溶液を押しだし、等方性溶液に相転換することによって、

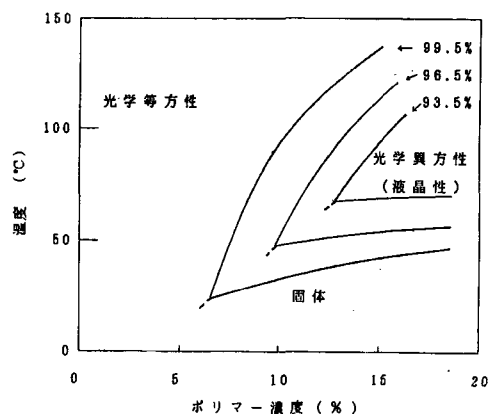


図1 PPTA濃硫酸溶液の相図

機械的物性が優れ、縦横の物性バランスの取れた等方的なフィルムが得られることを見いだした<sup>1) 2)</sup>。

図1にPPTAの硫酸溶液の相図を示す。PPTA溶液は、温度・ポリマー濃度および硫酸濃度の変化によって、固体、液晶性（光学異方性）、等方性の3つの相に変化する。

PPTAフィルムの製造において、製膜溶液の流動性および生産性を確保するために、高濃度の液晶性溶液を押し出すことが有利である。一方異方性のないフィルムを得るためには、等方性溶液を用いる事が必要である。相転換法によるPPTAフィルムの製膜技術は、液晶状態でダイから押し出した後、凝固させる前に等方性に相転換することにより、この両方の条件を満たしている。

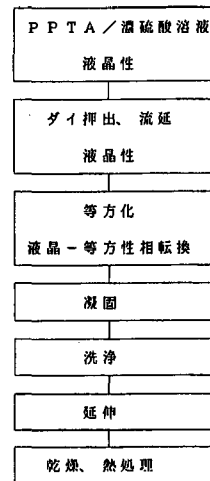


図2 アラミカの製造方法

### 3. 製膜プロセス

相転換法によるアラミカの製造方法の概略を図2に示す。

PPTAを濃硫酸に溶解した液晶溶液は、良好な流動性を有し、容易にスリットダイから押し出すことができる。この溶液を支持体上にキャストした後、相転換により液晶状態から光学等方性に変化させる。相転換は、図1の相図で液晶領域から等方性領域に変化するよう、加熱、加湿、及びこれらの組合せによって行われる。等方性に変化した溶液は支持体に付着したまま凝固浴に置いて、フィルムを凝固させた後に支持体から剥し、さらに洗浄、定長乾燥して製品フィルムを得る。ここで、湿潤状態での1軸または2軸延伸、および乾燥後のフィルムの熱処理を行うことにより、機械的物性、寸法安定性等の性能を更に向上させることが出来る。

図3 (a) は相転換せずに作成したフィルムのS-Sカーブであり、縦横方向の物性の差が大きく、伸度も小さい。これに対し、相転換を行って作成したフィルム (b) は各物性がバランスしており、強度、伸度も高い。従って、相転換なしでは液晶ドメインに起因する構造及び配向の不均一性がフィルムに残るが、相転換を行うことによりこの不均一性を解消できると考えられる。

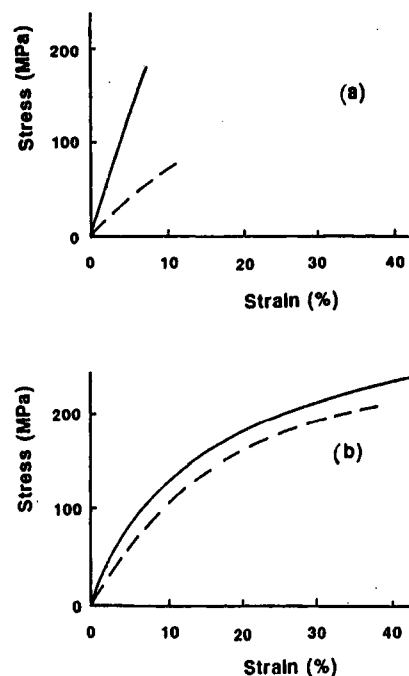


図3 PPTAフィルムのSSカーブ

### 4. アラミカの特徴および応用例

このようにして製造したPPTA

フィルム「アラミカ」は厚さ4 $\mu$ m～50 $\mu$ mの範囲の淡黄色透明フィルムであり、図4に示す様に、高い引張弾性率と耐熱性を兼ね備えており、PPTAの優れた性質を液晶状態からの成型によって発現できたものと考えている。表1に主要なエンプラフィルムと比較した性能を示す。

「アラミカ」は、その種々の特徴を活かして、エレクトロニクス分野を中心に急速に用途が広がっている。そのいくつかの例を紹介する。

■機械的性質

アラミカの最大の特徴は引張強度及び弾性率が非常に高い点である。また、耐引裂性にも優れているので、各用途において従来より薄いフィルムを用いることができ、製品サイズの薄型化、軽量化が可能であり、磁気テープ等への応用が進んでいる。

また、アラミカに接着剤を塗布して得たプリプレグを当社独自の加工技術により重ね巻き一体化して製造される薄手ベ

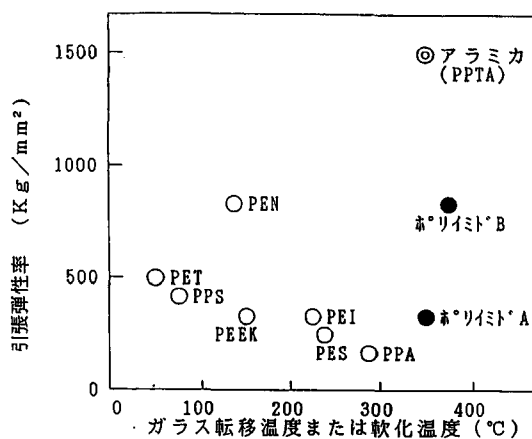


図4 各種フィルムの弾性率と耐熱性

表1 アラミカの主要性能

項目	単位	<アラミカ> Rタイプ	ポリエステル	ポリイミド
<b>機械的特性</b>				
強度	kgf/mm <sup>2</sup>	40	25	25
伸度	%	20	120	80
引張り弾性率	kgf/mm <sup>2</sup>	1,500	400	300
端裂抵抗	kg	25	21	21
<b>熱的特性</b>				
融点	°C	なし	265	なし
長期耐熱温度	°C	約200	105	200
熱収縮率 (200 °C)	%	0.12	1.0(150 °C)	0.12
<b>化学的特性</b>				
燃焼性	—	自己消火性	徐々に燃焼	自己消火性
吸湿率	%	2.8	0.4	1.3
吸湿膨張係数	1/%RH ×10 <sup>-5</sup>	2.5	1.2	2.2
耐薬品性 有機溶媒	—	優	優	優
酸	—	良	良	優
アルカリ	—	良	良	不良
<b>電気的特性</b>				
体積抵抗率	Ω·cm	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>
表面抵抗	Ω	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>
絶縁破壊電圧	kV/mm	230	300	280

ルトは、柔軟性に富み、直径の小さなプーリにも使え、耐久性、耐熱性がある特殊ベルトとしてOA機器等用に開発を進めている。

さらに、弾性率が大きく音響特性に優れているためにスピーカ振動板等の音響材料として好評である。

#### ■熱的性質

アラミカは、融点がなく、瞬間的には400℃以上の高温でも安定である。また、低温～高温下でも高いレベルの引張弾性率を有しており（図5）、低温から高温までの構造材料や被覆材料として十分使用できる可能性を示している。この耐熱性を利用して、蒸着、スパッタリング等により、表面に薄膜を形成させ、機能化することが出来る。また、薄く強度があることから、熱伝導性の良さを利用して、各種の加熱治具の保護や汚れ防止に有用である。製膜に当たって有機溶剤を用いないため、抽出される有機物やアウトガスの問題がない点もこれらの用途において有利である。

熱膨張率は約 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と有機材料としては特に小さく、セラミック、ガラス、アモルファスシリコン、42合金等のエレクトロニクス用途の無機材料と近い値を有する。従ってこれらと組み合わせて使用する場合、加熱による寸法ずれや熱ストレスを小さくすることが可能であり、この特長を活かして半導体実装用の多層基板等の電子部品、アモルファスシリコン太陽電池用ベースフィルム等への応用が進められている。

#### ■耐薬品性

アラミカは有機溶剤、アルカリ、希酸等の液体に殆ど侵されることがない。耐アルカリ性が良好であり、メッキの高速化や、環境問題で有機溶剤タイプに代わって使用が増えると予想されるアルカリ剥離タイプのフォトレジストへの耐性を有する。また、NMP等の有機溶剤で溶かした樹脂を塗工することも可能である。

#### ■電気的性質

アラミカは絶縁破壊電圧、体積固有抵抗等の電気絶縁性能に加えて、ポリイミドに比較して良好な耐トラッキング性を有する。（UL 746A CTIクラス2）。フレキシブル印刷回路基板、電気絶縁材料、粘着テープ、ラベル等としての利用が可能である。

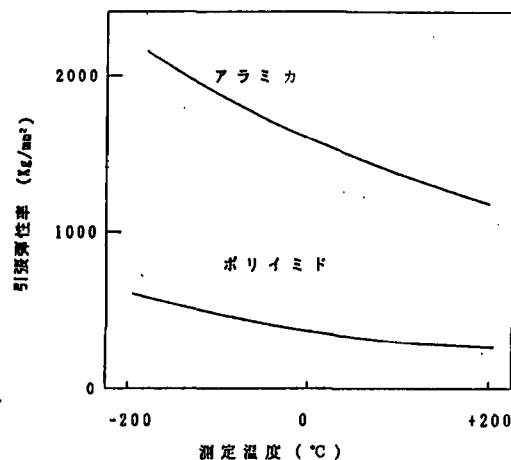


図5 引張弾性率の温度依存性

#### 文献

- 1) T. Fujita, T. Fujiwara, E. Sato, K. Nagasawa and T. Amano, Polymer Engineering and Science, 29 1237(1989)
- 2) 笠谷、藤田、藤原、長沢、村岡、天野、繊維学会誌、48,1(1992)