技術展望

I 繊維製造技術

合成重合—ナイロン

平井利昌^{*1}・千葉一正^{*2}

1. はじめに

近年、ナイロンは産業資材用途の伸びが目立ち、特にタイヤコード、ベルトなどでは他の繊維素材に対し圧倒的なシェアを占めている。その理由はナイロンのすぐれた耐疲労性、ヒステレシスロス、ゴムとの接着性などが生かされた結果である。したがってナイロンの素材面での改質は主にこの用途分野に適合するような方向で努力が注がれてきた。すなわちナイロンは前記した長所を有するが、モジュラスが低く、寸法安定性に劣るなどの欠点があり、これらの欠点の改善はより高性能な産業用ナイロン系を得るという意義から素材および製糸加工技術の両面において検討されてきた。この成功は同時に衣料用ナイロンの需要を拡大することにもなる。本項では熔融紡糸可能な素材や重合技術の動向について述べ、全芳香族系素材、いわゆるアラミドについては割愛する。新規繊維素材の研究は極めて数多いが、実用的に成功した例はほとんどないといって過言ではない。それは既存繊維の巨大な生産量にもとづく経済性の重圧と製糸加工技術の進歩により従来既存の素材でも相当に高性能化されるからであり、コストパフォーマンスが飛躍的にすぐれた新規素材が出現させていないということもできる。重合技術に関してはナイロン6や66という基幹素材に対して着実な改善が今でも続行されている。

2. 技術動向

2.1 ナイロン素材

モジュラスの高いナイロンを得るには分子鎖中に剛直な成分を導入することが最も有効である。デュ・ポン社の“キアナ”(ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとドデカン二酸からなるナイロン)が最近では最も有名で

Nylon Polymerization
TOSHIMASA HIRAI^{*1} and
KAZUMASA CHIBA^{*2}
TORAY INDUSTRIES, INC.
Plastics Laboratory
東レ(株)開発研究所樹脂研究室 室長^{*1}
東レ(株)開発研究所樹脂研究室 研究員^{*2}

あるが、芳香族あるいは脂環族のアミノ酸、ジアミンまたはジカルボン酸を一成分とするナイロンの検討が続けられている。ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸/テレフタル酸からなるナイロン¹⁾、炭素数9~13の脂肪族ジアミンとテレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などを組合せてなるナイロン^{2,3,4)}、ヘキサメチレンジアミンやドデカメチレンジアミンとメチルテレフタル酸からのナイロン^{5,6)}などが代表的検討例である。これらのナイロン繊維の物性を引用して表1および表2に記す。ナイロン6に比較してモジュラスが高く、熱寸法安定性

表1 ナイロン12T/12T(H)繊維の特性²⁾

特 性	12T/12T(H): 65/35	ナイロン6	ポリエチレン テレフタレート
織 度 (d)	70.4	70.5	70.1
T _g (°C)	121	38	79
強度・乾 (g/d)	5.80	5.35	4.56
湿 (g/d)	5.74	4.65	4.52
伸度・乾 (%)	99.0	86.9	99.1
伸度・湿 (%)	20.2	27.3	22.6
伸度・乾 (%)	20.4	29.6	—
伸度・湿 (%)	101.0	108.4	—
ヤング率・乾(g/d)	79.6	25.0	112.1
湿(g/d)	79.3	12.7	111.5
伸度・乾 (%)	99.6	50.8	99.5
沸騰水収縮率 (%)	3.3	13.4	6.9
平衡水分率 (%)	3.02	4.44	0.75

12T:ドデカメチレンテレフタルアミド,
12T(H):ドデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド

表2 ナイロン6-MTA繊維の特性⁶⁾

特 性	6-MTA	ナイロン6	ポリエステル
織 度 (d/fil)	72.7/24	66.7/24	72.5/36
強 度 (g/d)	4.43	5.38	5.37
伸 度 (%)	19.7	32.8	32.5
モジュラス (kg/mm ²)	820	310	1440
5%歪からの弾性回復(%)	87.5	87.6	83.0
沸騰水収縮率 (%)	7.5	12.1	7.9
融 点 (°C)	287.3	220.5	258.2
ガラス転移点 (°C)	128	45	69
密 度 (g/cm ³)	1.1790	1.1455	1.3780
配向度(X線) (%)	91	92	92
結晶化度(X線) (%)	36	54	46

6-MTA:ヘキサメチレンジアミン・メチルテレフタル酸
ナイロン

が良好などの特徴を確かに具備していることがわかる。前記したメチルテレフタル酸使用ナイロンにおいては重合時にゲル化が起き、このゲル化防止には亜リン酸などの還元性リンオキシ酸の添加が有効であると報告されている⁸⁾。

ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなるナイロン6Tはポリエステルに匹敵する優れたモジュラスを有する繊維を与えることがわかっているが、高融点のため熔融紡糸が不可能で濃硫酸などを用いた湿式紡糸法が提案されている。最近、ナイロン6Tに多量の水を含ませると180~220℃程度の温度で熔融紡糸できるという報告⁷⁾があり興味深い。下記一般式で示される芳香族オリゴアミド単位を共重成分として導入すると強度、ヤング率が向上する⁸⁾、また、チタン、スズ、鉛、アンチ

モンなどの化合物を触媒に用いることにより芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸からなるナイロンが熔融重合で製造できると報告されている⁹⁾。ナイロン6とポリ-4,7-ジオキサデカメチレンアジパミドのようなポリオキサミドとのブロックコポリマーからなる繊維が上市されるとのニュースがある。この新合成繊維は“ファイバーS”と呼ばれ、天然繊維のもつ風合いと合成繊維の有する物理的性質を兼備していると言われる¹⁰⁾。一時期ナイロンとポリエステルの中間の特性を有するとして注目を集めたポリメタキシリレンアジパミドは熱時の耐湿性に問題があることがわかり、最近では繊維よりガスバリア性にすぐれたフィルムとして検討されている¹¹⁾。

2.2 重合技術

ナイロン66は多くのナイロンの内で最も熱劣化・三次元化しやすいポリマーの一つであり、その劣化を抑制し高品質のポリマーを製造することが重合技術上の基本課題である。ナイロン66の熱劣化の機構は複雑で、なお完全に解明されているとは言えないが、その主要因はアジピン酸残基からシクロペンタノンが生成しやすいことと密接に関連している。高品質ナイロン66を製造する技術として提案された方法は次のようである。

回分式重合では重合槽内の液面変動は不可避であり、液面付近および気相部内壁におけるポリマーの過熱劣化が起こりやすい。これを防止するために加熱ジャケットを複数個に分離して加熱する方法¹²⁾、気相部内壁に飛散した原料あるいはポリマーに加熱水蒸気を吹きつけ劣化ポリマーの堆積を防止する方法¹³⁾が提案されている。また重合槽内を鏡面仕上げにしてポリマーの付着、劣化を防止することにより、槽内洗浄なしに連続して4,000回の回分式重合を可能にできることも明らかにされた¹²⁾。

ナイロン66の連続重合装置の最近の開発例としてセルフクリーニング性のつよい二軸らせん型反応器に複数個のベントを設けポリマー中の水分量を段階的に減少させながら重縮合を進めるもの¹⁴⁾、プレポリマーを不活性ガス中を移動するベルト上に排出し水分を促進除去しながら重縮合する方法¹⁵⁾、さらに熱劣化物を除去するために二つの共回転する相互にかみ合ったらせん状のスクューを備えた仕上げ装置についての提案¹⁶⁾もある。またナイロン66の重合時に留出するジアミン成分を回収する方法の改良として、精留区域の上方部分において還留水にジカルボン酸を連続的に添加する方法が水蒸気から未反応ジアミンを精留回収するよりエネルギーロスが少ないとされている¹⁷⁾。

ナイロン6についても重合技術の改良提案がされている。たとえば、ナイロン6の連続重合における熱劣化が原料を230℃以上という重合温度まで急激に加熱することによるとして原料を130~200℃の予熱器を通して重合器に供給する方法¹⁸⁾、管型連続重合装置において生産性を上げるために重合途中に熱交換帯域を設け原料ラクタムを循環させる方法¹⁹⁾などである。

ナイロン6の重合において特徴的なことは重合時に環一鎖間の平衡反応によりモノマー、オリゴマーを生ずることであり、これらの低分子量物を効果的に除去する方法の開発が重要である。熔融重合体を高温、高真空下に処理するという真空脱モノマー技術が開発された²⁰⁾。この方法では高沸点オリゴマーの除去はむずかしいが、今後改良が加えられると予想される。熔融重合条件を見直し、低モノマーあるいは低オリゴマーのナイロン6を製造する方法も検討されている。原料カプロラクタムを高圧下に重合すると低分子量物が数%のナイロン6が得られる²¹⁾。また触媒量の水存在下にポリマーの融点よりわずかに高い温度で熔融重合する方法²²⁾や重合をカプロラクタムの加水分解初期重付加工程と後重付加工程に分離し、それぞれの重合条件を厳密に規制することにより環状オリゴマーの少ないナイロン6が製造でき、直接紡糸が可能である^{23,24)}。

3. む す び

最近のナイロン系繊維素材、重合技術の進歩は決して華やかではない。技術的に成熟した分野であるという見方もできるが、だからといって高性能新規素材が必要とは言えない。着実な技術の積み重ねから時代の脚光をあびる繊維が出現することを期待する。

引用文献

- 1) 特開昭48-77113(Monsanto)

2) 特公昭 47-42153, 47-42154, 47-42396, 47-42397
(東レ)	14) 特公昭 50-15275 (BASF)
3) 特公昭 47-42156 (帝人)	15) 特公昭 49-20758 (旭化成)
4) 特公昭 51-16539, 51-43088 (Phillips)	16) 特開昭 58-23828 (Du Pont)
5) 特公昭 48-2431 (帝人)	17) 特開昭 57-159817 (Du Pont)
6) 芦田ら, 高分子論文集, 40 (3), 173(1983)	18) 特開昭 58-37023 (ユニチカ)
7) 特開昭 56-165011 (A.C.C.)	19) 特開昭 55-151032 (BASF)
8) 特開昭 55-84323 (旭化成)	20) U.S.P. 3578640 (Allied Chem.)
9) 特開昭 52-58795 (帝人)	21) U.S.P. 3741939 (BASF)
10) Eur. Chem. News, June 27, 1983, p.6	22) 特公昭 50-26594 (東レ)
11) 特公昭 51-29192, 51-29193, 51-37948
特開昭 52-47073 など (東洋紡)	23) U.S.P. 3558567 (Allied Chem.)
12) 特公昭 50-18039 (I.C.I.)	24) 特開昭 56-166227 (Allied Chem.)
13) 特開昭 48-79297 (東洋紡)	
- (昭和 58 年 10 月 27 日受理)

第 29 回リグニン討論会

共 催 繊維学会, 高分子学会, 紙パルプ技術協会, 日本化学会, 日本農芸化学会, 日本木材学会

1. 日 時: 10月15日(月), 16日(火)
2. 会 場: 東京大学農学部(文京区弥生1-1-1)
3. 討論主題: リグニンの基礎および応用研究
4. 講演申込締切: 8月10日(金)。 題目, 発表者氏名(講演者に○印), 所属, 連絡先(住所, 郵便番号, 氏名, 電話番号)を記入し, 400字程度の概要を付して, 下記にお申し込み下さい。申込後の題目の変更がないように御注意下さい。なお, 申込みが予定を越しました場合には, 当方で選択をさせていただきます。あらかじめ御承知お下さい。
5. 要旨原稿締切: 9月5日(水)。講演要旨集はオフセット印刷とするため, 講演申込者に指定の原稿用紙をお送りします。1) 目的, 2) 方法, 3) 結果に区分し, 図表を含めて4枚(4800字)に納まるように記入し, そのコピー1部を添えて, 下記の申込先にお送り下さい。
6. 参加登録: 9月5日までに, 登録料(要旨集代と送料を含む), 一般 3,500円, 学生 3,000円を下記宛に振込んで下さい。締切後は, それぞれ4,000円, 3,500円になります。なお, 要旨集の価額は1部2,500円(送料別)です。
7. 懇親会: 10月15日(月)夕。場所は学内。参加ご希望の方は, 9月5日までに会費をお振込み下さい。締切前後で, それぞれ3,500円と4,000円です。
8. 申込先(連絡先): 〒113 東京都文京区弥生1-1-1 東京大学農学部林産学科 第29回リグニン討論会代表 中野準三(電話 03-812-2111 内線5261~5262)
9. 振込先: 東京 4-130379 第29回リグニン化学討論会