「エキゾチック繊維」特集

ナイロン 46 繊維

耐熱性・寸法安定性ナイロン繊維

望 月 政 嗣・工 藤 和 成

1. はじめに

Du Pont 社によりはじめてナイロン66繊維が世に出されたのは1938年であり、次いで1939年に I. G. 社によりナイロン 6 繊維が企業化されている。すなわち、Du Pont 社によりはじめてナイロンが世に出されてから、すでに50有余年が経過したことになる¹⁾。

本稿では、最近ユニチカによりはじめて開発された新世代のナイロン繊維であるナイロン46繊維の開発の経緯を述べ、その概要を紹介する。

2. ポリアミド繊維開発の歴史

1938年にはじめてナイロンが発明されて以来²⁾、強度、耐疲労性、耐磨耗性や染色性等に優れたナイロン繊維は、衣料用及び産業資材用素材として広く用いられてきた。1987年の統計によると、全世界でおよそ20社(国内5社)が年間約365万トン(国内28万トン)のナイロン繊維を生産しており、先進諸国ではほぼ頭打ちの傾向は認められるものの全世界では依然として毎年2~3%の成長率を有している³⁾。表1に見られるように、素材別で

表1 世界のナイロン繊維の素材別生産比率

年	生産比率(%)		生産量(万トン)
	ナイロン 6	ナイロン66	
1970	55	45	190
1980	62	38	313
1986	61	39	350
1987	60	40	365
1995*	57	43	406

*予測：Tecnon(UK)ほか

望月 政嗣氏

工藤 和成氏

は1980年代まではナイロン 6 が優勢であったが、1980年代に入るとナイロン66のシェアが上昇しつつあり、現在の生産比率はナイロン 6 が60%、ナイロン66が40%と推定されている³⁾。

この間、1950年代の後半に至り、主として工業的な用途分野で必要とされる高度の熱安定性を有するポリマーの開発に努力が傾注されることになったが、この場合は従来の脂肪族ポリアミドの延長線上ではなく、後にはアラミドと称されるようになった芳香族ポリアミドの新しい流れが出現してきた¹⁾。最初に開発されたのは1967年のポリメタフェニレンイソフタルアミド(メタ系アラミド繊維：Nomex[®])であり、高度の熱安定性と自己消火性を有する。さらに1971年に至り、アスベスト並みの耐熱性とガラス並みの剛性を有する有機系の高強度・高弾性率繊維として、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維(パラ系アラミド繊維：Kevlar[®])が開発された。これらはいずれも Du Pont 社によりはじめて開発されたものであるが、現在これらアラミド繊維の全世界の生産量は約3万トンと予想される。

しかしながら、これらアラミド繊維はその卓越した性能にもかかわらず、その原材料や製糸コストが極めて高くつくために、近年10%以上の高成長を続けているとは言え、汎用の産業資材用繊維としての地歩はいまだ確立するには至っていない。

3. ナイロン46繊維開発の経緯

ナイロン繊維の発明者である Du Pont 社の W. H. Carothers は、既に1938年の基本特許において、ナイロン46の融点は278℃であると記載している²⁾。しかし、Du Pont 社により企業化されたのはナイロン46ではな

Nylon 46 Fiber — A New Nylon Fiber with Good Heat Resistance and Superior Dimensional Stability

筆者紹介 MASATSUGU MOCHIZUKI and KAZUSHIGE KUDO
Synthetic Fibers Department, Research and Development Center, Unitika Ltd.
ユニチカ株式会社中央研究所、合成繊維研究部

望月氏は主席研究員、工学博士、工藤氏は部長。

筆者らは、高分子材料の物性を専門とされ、高分子機能材の開発に取り組んでこられた。趣味はスポーツ。

本稿では、ナイロン46繊維の開発の経緯とその特徴について紹介して頂いた。

く、それよりも融点の低いナイロン66であった。その直接的な理由は、ナイロン46の融点が高いために、熔融重合法では一部熱分解反応を伴い高重合度のものが得られ難いからであったと考えられている^{4,5)}。

しかるに、1980年に至り DSM 社によりナイロン46の工業化のための2つの大きなブレイクスルーがなされた。その一つは原料に関してアクリロニトリルと青酸の反応を利用したジアミノブタンの合成法の開発であり、他はポリマーの固相重合に関するものであった。特に後者については、まずナイロン46塩からプレポリマーをつくり、そこから固相重合法により高重合度ポリマーを得る方法が工業的に確立されるに至り^{6,7)}、エンジニアリングプラスチック、ファイバーあるいはフィルムとしての成形加工性が国内外で広く検討されることになった。この中でも、エンブラとしての可能性は早くから認められ、昨年度には国内ではユニチカ、帝人、日本合成ゴムがそれぞれ本格的なマーケティング活動を開始し事業化を表明するに至っている⁸⁾。

しかしながら、ファイバーとしての可能性は当初国内外の多数の企業において検討されたにもかかわらず、その再熔融時の熱分解性と紡糸冷却過程での高結晶化速度のために困難を極め、現在ではほとんど全ての企業が断念するに至っている。

4. ナイロン46の特徴と製糸性

ナイロン46は、アジピン酸と1,4-ジアミノブタンの縮重合により得られる脂肪族ポリアミドである。ナイロン46はアミド結合間のメチレン基が4個ずつ規則正しく配列しているために結晶化度が高く、かつ結晶化速度も速い。また、1分子当たりのアミド結合濃度がナイロン6やナイロン66よりも高いために、ポリマーの融点も高い(表2参照)。

表2 ポリマーの基本特性比較

	ナイロン46	ナイロン66	ナイロン6
融点(°C)*	290	262	222
結晶化温度(°C)*	265	218	173
融解熱(J/g)*	97.7	76.9	62.9
吸水率(%)**	4.5~5.0	3.5~4.0	4.0~4.5
ガラス移転温度(°C)			
0% RH	82	74	60
65% RH	5	8	5
密度(g/cm ³)	1.18	1.14	1.14

* DSC 測定

** 20°C, 65% RH

しかるに、一般的にナイロン66やナイロン46の熔融時の熱安定性はナイロン6よりも悪く、300°C以上では急激な熱劣化が進行することが知られている⁹⁾。従って、ナイロン46のように融点が高い程、それだけ再熔融時に熱分解を受け易いということを意味している。

一方、ナイロン46の結晶化速度が速いことはエンブラとしては長所となっても、ファイバーとしては短所となる。すなわち、従来はナイロン46は未延伸糸の紡出・冷却過程で結晶化して多数の大きな球晶を形成し、以後の延伸工程で十分に延伸することができないために、低い強度レベルの糸しか得られなかった。

以上のような背景の中で、筆者らは1984年以来 DSM 社と共同してナイロン46繊維の開発に鋭意取り組んできた結果、ポリマーの改質並びに製糸装置上の工夫と紡糸工学的観点からの紡糸・延伸条件の最適化を行うことにより、表3に示す通り現行のナイロン6やナイロン66織

表3 ナイロン繊維の糸質性能比較

	ナイロン46	ナイロン66	ナイロン6
銘柄(D/F)	840/140	840/140	840/140
強力(kg)	7.91	7.92	7.98
強度(g/d)	9.42	9.43	9.50
4.5kg中間伸度(%)	9.5	10.5	11.0
破断伸度(kg)	19.0	19.2	19.5
ヤング率(g/d)			
室温	37	39	34
120°C	24	17	12
熱水収縮率(%)	4.7	8.5	13.5
乾熱収縮率(%)			
160°C	2.4	5.0	8.2
180°C	3.5	6.8	13.5
200°C	5.0	9.0	melt
結晶化度(%)	45	37	23
複屈折率($\times 10^{-2}$)	63	63	62

注) 上記データはそれぞれ標準的製糸条件で製造したものであり、保証値ではない。

維とはほぼ同等の糸質を有するナイロン46繊維を開発することに成功した¹⁰⁾。

5. ナイロン46繊維の特徴

ナイロン46繊維はアラミド繊維のような高価な原料を用いることなく、通常の熔融紡糸方法により得られる脂肪族ポリアミド繊維である。その特長は、既存のナイロン繊維の特長である高強度、高タフネス、耐摩耗性、耐油性はもとより、ナイロン66を超える耐熱性と寸法安定性を兼ね備えた新世代のナイロン繊維といえることができ

図1 各種合成繊維の高温下での引張り弾性率

よう¹¹⁾。

まず、耐熱性に関しては、Kevlar®のようなアラミド繊維には及ばないものの、既存の汎用繊維であるナイロン66やポリエステルを凌ぐ耐熱性を有している。すなわち、ナイロン46繊維は高い熔融温度(290°C)と高いガラス転移温度(78°C)を有することから、高温領域においても優れた機械的特性(高強度、高弾性率、低伸度)を維持し、またクリープ変形も小さい。ここで、ナイロン46繊維の特長を表す一つの例として、図1にヤング率の温度依存性を示す。これより、ナイロン46繊維の室温でのヤング率はナイロン6やナイロン66と大差ないものの、高温下でもその低下の度合いが小さく、120°C以上ではポリエステル繊維と逆転することは極めて興味深いところである。

次に、寸法安定性に関しては、その乾熱収縮率(160~200°C)や熱水収縮率の低さからもわかるように、ナイロン繊維でありながらポリエステル繊維に匹敵する優れた寸法安定性を有している。

6. ナイロン46繊維に期待される用途

ナイロン46繊維は、現在マルチフィラメント、モノフィラメント及びステープルファイバーの形で供給されている。現在、ナイロン46繊維は国内外においてプレマーケティング活動を展開中であるが、既に述べたような特

図2 ナイロンミシン糸の可縫性

長を有するところから、ベルト、ホース、タイヤコード等のゴム補強用繊維、縫糸¹²⁾、モータースーツ、電気絶縁材、フィルター、フェルト、ガット、導電性モノフィラメントのような、主として耐熱性と寸法安定性の要求される産業資材用途で高い評価を得ている。ここで、ナイロン46繊維の特長が発揮される一つの用途として、図2にミシン糸の可縫性の評価を他素材との比較において示す。ナイロン46繊維は耐熱性や摩擦防融性に優れているところから、既存素材であるナイロンやポリエステル製ミシン糸よりも厚地生地における高速可縫性に優れることが明らかとなった。

7. おわりに

本稿ではナイロン繊維の歴史から始め、ナイロン46繊維の位置づけとその開発の経緯を述べ、そしてナイロン46繊維の特徴とその期待される用途について概説した。本稿では紙数の関係上、ナイロン46繊維の概要を紹介するにとどめ、その詳細については別の機会に稿を改めたいと考えている¹³⁾。

文 献

- 1) D. Tanner and B. Philipps: 第20回夏期セミナー総合講演テキスト, 繊維学会(1988)
- 2) W. H. Carothers: USP 2, 130, 948 (1938)
- 3) 繊維総合研究所: 世界のナイロン工業の概要(統計資料編), 調査レポート, No. 332 (1988)

- 4) R. J. Gaymans et al.: *J. P. S.*, **15**, 537-545 (1977)
5) 桜田一郎: 高分子加工, **30**(10), 474-476 (1984)
6) R. J. Gaymans and E. H. Bour: *USP* **4**, 408, 036 (1983)
7) R. J. Gaymans and E. H. Bour: *USP* **4**, 460, 762 (1984)
8) 岡田卓二, 安江健治, 伊吹 洋: プラスチックスエーヂ, **33**, Feb., 141-145 (1987)
9) 服部 宏: 高分子, **11**(123), 431-437 (1962)
10) 杉江 勉, 横山 博, 桐山俊一: 特公平3-9204 (1991)
11) *Chemiefasern / Textilindustrie*, **39/91**, 944-946 (1989)
12) 判田輝夫: 実公昭62-15263 (1987)
13) M. Watanabe et al.: submitted to *J. A. P. S.*
(平成3年3月13日受理)
-

第16回複合材料シンポジウム

主 催: 日本複合材料学会

協 賛: 繊維学会ほか

日 時: 1991年10月14日(月)~15日(火)

場 所: 九州大学 筑紫キャンパス
(福岡県春日市, JR 大野城駅前)

講演募集テーマ:

1. 基材 2. 力学特性 3. 応力解析 4. 物性及び機能性 5. 環境特性(耐薬品性, 耐水性, 耐候性, 耐熱性) 6. 試験法及び評価法 7. 加工法及び成形法 8. 最適構造設計 9. 応用 10. コストパフォーマンス 11. その他

申込方法: 講演題目, 著者名(発表者に○印), 勤務先, 連絡先, 講演要旨(150字程度及び希望テーマ番号を明記して下さい。)

申込締切: 8月31日(土)

申込先: 〒113 東京都文京区本郷 3-23-1

クロセビア本郷 2F

(財)日本学会事務センター内

日本複合材料学会事務局

TEL 03-3817-5831 FAX 03-3817-5836

第2回接着シンポジウム

—構造接着の現状と将来を探る—

主 催: 日本接着学会

協 賛: 繊維学会ほか

期 日: 平成3年10月17日(木)

会 場: 工学院大学 3F 大教室(3012)
〒160 東京都新宿区西新宿 1-24
TEL 03-3342-1211

(当日会場 TEL 03-3340-9829)

(JR 新宿駅下車西口徒歩3分)

定 員: 150名(申し込み先着順により満員になりしだい
締切ります。)

参加費: 会員: 20,000円

(中立・大学関係者: 10,000円)

会員外: 30,000円

学 生: 5,000円

いずれもテキスト1冊分と昼食代の代金を含みます。

申込先・問合せ先

〒556 大阪市浪速区日本橋4-2-20 コア日本橋2F

日本接着学会 接着シンポジウム係

Tel 06-634-7561 Fax 06-634-7563