「スーパー繊維の機能と用途展開」特集

高強度ポリエチレン繊維の機能と用途展開

大 田 康 雄

1. はじめに

70年代にデュボン社によって開発されたケブラーに遅れること約10年後に登場したダイニーマを始めとする高強度ポリエチレン繊維は、屈曲性の高分子からも高強度化が可能であることを証明したが、耐熱性が不足するなど、当初はその応用分野については限定されると見られる向きが多かった。しかし近年、高強度ポリエチレン繊維が有するユニークな特長が市場において認められるようになり、またそれを活かした用途の開発にいくつか成功することにより、量的にはアラミド繊維には及ばないものの高性能繊維市場の中でその独自の位置を築きつつある。本報告ではダイニーマを例として高強度ポリエチレン繊維の特性とそれを利用したユニークな応用例について報告する。

2. ダイニーマの製糸プロセス

ポリエチレンは①分子鎖の直線性が良いこと、②分子の断面積が小さい事、③伸び切り鎖状態となったときの自由となる変形量が小さいことから、理論的に高強度・高弾性率化されやすいと予想されており、学会・企業等での精力的な検討の結果、ポリエチレンのように折れ畳まれたり、分子鎖が絡み合いやすいポリマーからでも伸び切り鎖構造が得られる種々の手法が開発された¹⁾。中でも70年代後半にオランダのDSM社が発明したゲル紡糸法は、結果的に最も工業化に適した革新的な紡糸方法であった²⁾。現在世界で生産されている高強度ポリエチレン繊維(東洋紡・DSM社のダイニーマとアライドシグナル社の

スペクトラ)は、このゲル紡糸法を基本プロセスとしている。

図1にゲル紡糸法の工程とその概念図を示す。ポイントは繊維中の欠陥をいかに少なくするかにあり、その観点で以下のようにまとめることができる。

①分子量が100万を超えるような超高分子量のポリマーを用いる。(分子鎖末端欠陥を低減)

②分子鎖がお互いに絡み合うような準希薄溶液濃度に均一に溶解した後、オリフィスから押し出して冷却・結晶化する。(絡み合い欠陥を低減)

③得られたゲル状の半延伸糸を溶剤を抜きながら、いわゆる超延伸プロセスにおいて高倍率に延伸する。(絡み合い欠陥、非晶部、折り畳み鎖等の欠陥の低減)

以上により、模式図で示すような折れたたみ鎖・からみ合い・非晶鎖などの欠陥の非常に少ない、いわゆる伸び

図1 ダイニーマの製造プロセスの模式図と高強度化のコンセプト

Ultra-High Strength Polyethylene Fiber: Properties and Applications

著者紹介 YASUO OHTA

Research Center, TOYOBO Co., Ltd.

東洋紡績(株)繊維研究所 主席部員

著者は、繊維工学を専門とされ、特に、高強度ポリエチレン繊維「ダイニーマ」の研究、開発に携わってこられた。趣味はラグビーなどのスポーツとのこと。

本稿では、ダイニーマの特性にマッチした用途例について解説していただいた。

切り分子鎖結晶構造からなる高強度・高弾性率繊維ダイニーマを得ることができる。

3. 構造と高性能化の試み

図1に示したようにダイニーマは欠陥の非常に少ない伸び切り結晶構造に近い微細構造を有していると考えられるが、現実には他の有機繊維と同様にマイクロフィブリル-マクロフィブリルといった微細構造の集合体からなる階層的な構造からなり、結晶粒界やマイクロ・マクロフィブリル間の欠陥など、現実的にはまだまだ多くの欠陥が存在していることが推定される。逆にいえば、これらの欠陥が克服できれば、さらなる改善の余地がある事を示唆している。実際、最近当社において、原料から各工程において革新化を達成することにより従来品より約30%強度を向上した高強度タイプ(強度40g/d以上)の開発に成功している³⁾。

4. ダイニーマの特徴⁴⁾

ダイニーマの特性を以下いくつかの項目で説明する。

4.1 力学特性

図2に各種高性能繊維の強度と弾性率を比較する。ダイニーマはその比重が1以下であることに由来して、単位重量あたりの強度が市販の有機高強度繊維の中ではトップクラスにある。特に最近上市された高強度タイプのSK71は、ザイロン(PBO繊維)とならび有機繊維では初めて第2世代のスーパー繊維とも言える40g/dの壁を越えた高性能グレードである。

図2 各種繊維の強度・弾性率の比較

4.2 耐衝撃性・耐疲労特性

ダイニーマは屈曲性高分子の特徴を反映して高強度でありながらしなやかで、4%前後の切断伸度を有することから、製織・製編などの後工程の通過性に優れるとともに、高強度繊維の中では最高レベルの耐疲労性・耐磨耗性を有する。また、図3に各種繊維の衝撃吸収性を比較するように、高強度と伸度のバランスの良さを反映して、耐衝撃性に優れる特徴がある⁵⁾。各種プロテクト素材、各種耐衝撃材あるいはその補強材として最適である。

図3 各種繊維の衝撃吸収特性⁵⁾

4.3 耐候性・耐薬品性

ダイニーマの特徴は原料のポリエチレンが化学的に安定であることに由来して、広いPH範囲において耐薬品性に優れるが、特定の有機溶剤にはその耐性は限られる。また、ダイニーマ自体は吸水しないので水による劣化が少ない等により、太陽光の暴露下や水周りの用途に比較的適している。

4.4 熱的特性・寸法安定性およびその他の特性

原料ポリマーが100万を超える高重合体であることで、通常のポリエチレン材料に比べるとその耐熱性や寸法安定性能は格段に向上している。しかしながら、アラミド繊維等の剛直でかつ分子間力の強い繊維に比べると融点が高い(150℃)、クリープ・応力緩和しやすいなどの弱点があり、用途によっては使用上の工夫が要る。架橋や短鎖分岐などを入れてその性能の向上が検討されているが、劇的な向上は困難なようである³⁾。

5. ダイニーマの応用例⁴⁾

以上で述べた、ダイニーマの特徴を生かした分野での用途開発が行われている。その一例を表1にまとめる。ダイニーマはその加工通過性の良さから複合糸、ロープ類、

表1 ダイニーマの用途例

形状	用途例
1次元 コード・ロープ類	ロープ類(タグロープ・ホーサー・ヨットロープなど) コード類(釣り糸・テンションメンバー・ブラインドコードなど)
2次元 布帛・ネット・不織布	漁網・セールクロス・各種フィルター・ゴルフ場ネット・ジオテキスタイルなどの産業用ネット・テント・幕材・防護衣料・スポーツ衣料・靴・防爆シート(発破工事)
3次元 コンポジット 各種成形品	ライダーヘルメット・作業ヘルメット 各種防護板・各種スポーツ用品・超伝導コイルボビン・自動車用などの各種衝撃吸収部品

織・編物、ネット類、不織布、など多様な形態での展開が可能である。以下にいくつかを解説する。

5.1 ロープ・ネット材

軽量でかつ高強度、屈曲疲労・耐摩耗特性に優れるダイニーマは、高性能ロープ・ネット用素材として最適である。特に糸として吸水しない、耐光性が良いなどから屋外でのゴルフ練習などで使用される防玉ネットなどのネット類、アラミド繊維がどちらかといえば苦手であった水周りの船舶用ロープ(ダグ、ホーサー)・魚網(いずれも軽量化によるハンドリング性と省エネが期待できる)などでの展開が進行している。化学的に安定であることは各種フィルター類にも有用であり、さらに身近な用途として釣り糸は、非常に細くて強くかつ伸度が低い事で魚のあたりが伝わりやすいと釣りマニアに広く好評を得ている。

5.2 耐衝撃材料・コンポジット補強材

耐衝撃性に優れるダイニーマを用いた各種織物や編物は、例えば工事現場でのダイナマイト発破作業の飛石を防止するシートや防護衣料として利用されている。またダイニーマの補強コンポジット(DFRP)は、ライダーヘルメットや各種プロテクト素材、自動車の衝撃吸収材として好適である。写真1はその1例として、ダイニーマを使用することで従来品より性能を向上させてかつ15%以上の軽量化を実現化した作業用ヘルメットである。ダイニーマは、樹脂との接着性が悪い、圧縮強度が低いなどの特性からDFRPは単独では主構造とはなり得ず、上記のような耐衝撃性などの用途が主流ではあるが、例えばカーボン繊維と交織することで両者の良さを引き出す構造材の設計を行う事も可能である。(CFRPの脆さを改善できる。)DFRPのもう一つの特徴として糸のtan θ が比較的大

写真1 ダイニーマFRPによる超軽量作業ヘルメット(「超かるめつと」TM: 谷沢製作所(株)御提供)

きい事を反映して振動減衰性に優れる特徴があり、それを生かしたラケットなどのスポーツコンポジットやナチュラルな音を再生するスピーカーの振動板など用途例が挙げられる。

5.3 テキスタイル分野

ダイニーマの優れた軽量・高強度特性を利用すると軽量な機能性衣料を設計することができる。現状は着色が困難、風合いが固いこともあり、ポリエステルや綿などの通常繊維と紡績等の手段で複合してスポーツ資材や耐久性に優れるスポーツ用ソックスなどに展開されている。写真2はダイニーマの織物を一部に組み込んだスポーツシューズで、トップアスリートの瞬時の運動においても靴が足に適切にフィットし、横ぶれ・足のずれによるパワーロスを低減するように設計されている。

写真2 ダイニーマテープで補強されたスポーツシューズ(「スーパーアスリートSC-II」: ミズノ(株)御提供)

写真3 DFRPによるボビンに巻かれた超伝導コイル

5.4 極低温材料⁶⁾

その他の特徴として、高配向・高結晶性を反映して、温度上昇とともに糸が可逆的に縮む(線膨張係数が負)や、繊維軸方向への熱伝導度が金属並みに大きいなどのユニークな物理特性がある。特に前者の特徴を利用して温度とともに膨張する通常の樹脂とともに、例えばパイプなどに成形する場合、フィラメントワインディングの角度を調整することにより軸方向・半径方向に伸縮度の温度依存性(あるいは変化しない)を自由にコントロールしたコンポジットを設計することが可能である。写真3はそれを応用した超伝導コイル用のボビンであり、ダイニーマ・エポキシ複合材のボビンに超伝導材が巻き付けられている。液体ヘリウム温度でボビンが若干膨張するように設計することで、超伝導発生時に線材がローレンツ力で伸びることによる糸のたるみを相殺し、性能の劣化を抑える事ができる。ポリエチレンが電氣的に中性である

ことも寄与して、超伝導技術が本格化する21世紀には主要な用途に成長することが期待される。

6. 最後に

ダイニーマは本報告では省略したが、原理的にまだまだ高強度化が可能な素材である。しかしながら、原料がポリエチレンである故の特徴は大きくは変えられない。したがって最後に述べた超伝導コイルボビンを好例として、ダイニーマの特徴とうまくマッチしたダイニーマならではの用途をこれからいくつ開拓できるかが本素材の発展のキーポイントであると言える。

参考文献

- 1) 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之, 「高強度・高弾性率繊維」, 共立出版, (1988): 伊藤泰輔, 「高性能高分子複合素材」, 高分子学会編, 1991, p7.
- 2) J. Lemstra, R. Kirschbaum, T. Ohta and H. Yasuda, "Developments in Oriented Polymers-2" (Ed. I. M. Ward), Elsevier, New York, 1987, p.39: 安田浩, 大田康雄, 繊維学会誌, 47(10), 595(1991): 大田康雄, 安田浩, 高分子, 44(10)p658(1995).
- 3) 大田康雄, 繊維学会年次大会予稿, G-23, (1996): 大田康雄, 繊維学会夏季セミナー予稿, 1997, p47.
- 4) ホームページ, URL: <http://www.toyobo.co.jp/seihin/dn/dyneema/index.htm> :
- 5) ダイニーマバンフレット(コンポジット), DSM社, 1988.
- 6) 鹿島俊弘, 山中淳彦, 西島茂宏, 岡田東一, 低温工学超伝導学会予稿, 54, 132(1995).

第93回冊子体ケミカルアップストラクツ利用法講習会

主催: 化学情報協会
 協賛: 繊維学会ほか
 開催時期: 平成10年3月10日(火) 10:00~16:00
 開催場所: 中居ビル5F(東京都文京区本駒込6-25-4)
 参加費: 一般 16,000円, 大学職員・学生 8,000円,
 大学教官 無料,
 化学情報協会維持・賛助会員 12,000円
 定員: 14名
 問合せ先: 〒113 東京都文京区本駒込6-25-4 中居ビル
 社団法人化学情報協会講習会係
 電話: 03-5978-3621, FAX: 03-5978-3600

1998年度(第36回)日本接着学会年次大会

主催: 日本接着学会
 協賛: 繊維学会ほか
 開催時期: 平成10年6月25日(木)~26日(金)
 開催場所: 関西大学100周年記念会館(大阪)
 講演申込締切日: 平成10年3月10日(火)必着
 講演要旨締切日: 平成10年5月11日(月)必着
 問合せ先: 〒556 大阪市浪速区日本橋4-2-20
 コア日本橋ビル2F 日本接着学会
 電話: 06-634-7561, FAX: 06-634-7563,
 E-mail: adhesion@mbox2.inet-osaka.or.jp