総 説

3 ナイロン 繊維 について

正 本 順 三*・小 林 秀 彦**

1. 緒 言

近年、合成繊維工業は、石油化学工業に原料を求めて著しい発展をとげており、とりわけ三大合成繊維として、6ナイロン、6・6 ナイロン等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレートを主とするポリエステル、ポリアクリロニトリルを主とするアクリル系繊維がゆるぎない地位を占め、それ等の生産量も年々増大の傾向にある。この三大合成繊維に続くものとして、ビニロン、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリウレタン繊維等があるが、今後の合成繊維は、既存の三大合成繊維を主体に、これらと天然繊維あるいは合成繊維との共存で、互いの長所をのばしつつ短所を補いながら発展していくであろう。

現在ゆるぎない地位を占めている三大合成繊維に新しく加わり得る繊維は、経済的もしくは機能的に非常に大きな特徴をそなえたものでなければならない。既存の三大合成繊維は、原料・重合・紡糸・後加工等における経済面の研究開発が非常に進歩しており、オレフィン繊維以外でこれに対抗するのは難しいであろう。しかしながら、機能的な面においては、従来の合成繊維そのものが包含できない天然繊維の局面が存在するため、新しい合成繊維は、この局面に対して開発研究を進めるべきである。すなわち、高転移点・高弾性率・高親水性の三つの局面をそなえた合成繊維の研究であり、言い換えれば絹に近い繊維を作り出すことである。

絹類似繊維として、従来の合成繊維から紡糸法・加工法をもって外面的に絹に類似させる研究があるが、本質的に絹に近い合成繊維にするには、化学構造自体も類似させる必要があろう。

このように化学構造自体も絹に近い合成繊維という見地から、非常に多くの人々によってポリ- α -アミノ酸繊維が取り上げられ、各々の化学構造に応じて、それ等のあるものは極めて絹に近い特性を示し、またあるものは合成皮革の素材として用いられている。しかしながら、ポリ- α -アミノ酸は、原料が α -アミノ酸であること、重合法がNCA*法によらねばならないこと等から合成繊維原料としてはまだ不十分であろう。それで次に登場するものは、絹類似化合物として主鎖の炭素数が一つ多い3ナイロンである。(* Nカルボン酸無水物)

3ナイロン ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-$)_n は極めてアミド基密度の高い重合体であり、その化学構造から見て、分子間凝集力が極めて強い為の高転移点であること、高弾性率であること、高親水性であることなどが想定される。したがって、3ナイロン繊維の研究は、新合成繊維の研究において必然的に生じてくるテーマであると言える。

既存の合成繊維の大部分は、du Pont によって世に出されており、更に du Pont は近々新合成繊維を出すを発表している。それは吸湿性の高い4ナイロンあるいはシクロヘキサン環を持つナイロンとも言われているが、いずれにしろ本稿の3ナイロンの研究と対比して極めて興味深いことである。

1957 年、Breslow¹⁾ が、アクリルアミドの水素転位重合による3ナイロンの新合成法を発表して以来、3ナイロンの研究は多くの研究者によって取り上げられてきた²⁻⁷⁾。わが国においても数多くの研究報告がなされており、化学繊維会社でこのテーマを取り上げなかった会社はないと言っても過言ではなからう。

しかしながら、3ナイロンの繊維に関しては、今まで一切の報告がなされていない。この原因としては、繊維になすべき3ナイロンが作り難いこと、融点(340°C)でポリマーの熱分解がおこるために成形が極めて難しいことの二点が上げられる。本稿では、3ナイロンの製造・紡糸および繊維の構造と物性について述べるが、3ナイロン誘導体⁸⁾については省略する。

Studies on Nylon 3 Fibers

* JUNZO MASAMOTO, ** HIDEHIKO KOBAYASHI
Technical Research Laboratory, Asahi Chemical
Industry Company Ltd., 旭化成工業株式会社

* 高分子開発部

** 技術研究所主任研究員 (理博)

第1表 3 ナイロンの合成法

原 料	重合度	原料費	文 献
アクリルアミド	高	安	1)
エチレンシアンヒドリン	低	安	9)
一酸化炭素、エチレンジイミン	低	安	10)
β -アラニン	低	高	11) 12) 13)
4員環ラクタム	高	高	14)
8員環ラクタム	高	高	15)

2. 3 ナイロンの製造

3 ナイロン合成法について文献・特許等で、今まで報告されている方法について第1表に示す。

この中で最もよく研究されているものは、学術的・工業的見地から興味をもたれているアクリルアミドの水素転位重合である。

2.1 アクリルアミドの水素転位重合による 3 ナイロン合成

Breslow¹⁾ は、アニオン触媒の存在下において、アクリルアミドまたはその誘導体を適当な条件で重合すると、水素の移動を伴う重合が進行してポリ- β -アラニン (3 ナイロン) またはポリ- β -アラニン誘導体得られることを見出した。

この重合は、アニオン開始剤、主として $t\text{-BuONa}$ を触媒として、トルエン・ビリジン・クロロベンゼン等の不活性媒体中で行なわれる。Breslow によると、分子量約 8 万程度の重合体である。その重合機構に関しては次のように考えられている^{1,3,6)}。

開始反応

生長反応

開始反応は(2)式または(3)式で示され、使用する触媒によって変化する。また、生長反応は(4)式または(5)式の反応が共存しているようであり、しかも上記の転位重合のみで進行するものではなく(6)式のビニル重合も起こることが明らかにされた^{5,7)}。

従来の、アクリルアミド水素転移重合体を 3 ナイロンという高分子材料として評価する時に、高重合体が得難いこと、ビニル重合が水素転位重合体に混入することの 2 点が問題である。正本^{18,17)}らは、重合触媒の分散が悪いとビニル重合が起こり易い事、また、無機塩存在下の重合で、高重合度の 3 ナイロンが得られる事を報告している。

2.2 水素転位重合以外の 3 ナイロン合成

安価な 3 ナイロン合成法として、エチレンジイミンと一酸化炭素の交互共重合¹⁰⁾・エチレンジイミンの加熱重合⁹⁾等が報告されているが、これらで得られた重合体還元粘度はいずれも 0.2 以下であり、水素転位重合の場合よりかなり低い値である。

β -アミノ酸やそのエステルの直接加熱重合からは、単量体の熱分解の為に高重合度ポリ- β -アラニンは得難い。

第1図 ギ酸紡糸原液に対する各種凝固剤の繊維形成能

第2図 ナイロン湿式紡糸の脱溶媒

ポリ- α -アミノ酸合成法の類似反応として、 β -アラニン NCA¹²⁾・ β -アラニンのチオフェノールエステル、Nカルボチオフェニール- β -アラニン¹¹⁾・Nジチオカルボニルエトキシカルボニル- β -アラニン¹³⁾からの合成法等が報告されているが、いずれも高重合度のものは得難い。

また、8員環ラクタム¹⁵⁾、4員環ラクタム¹⁴⁾から高重合度の3ナイロンが得られるが、モノマーが経済的に極めて高価なため、余程有利なラクタム合成法が出現しないかぎり企業研究としては不適当であろう。

以上、現時点で素材的に安価な高重合体が可能である3ナイロン製造法は、アクリルアミドの水素転位重合に限定されよう。

3. 3 ナイロンの紡糸^{18), 19)}

3.1 3 ナイロンの溶媒¹⁸⁾

3ナイロンは、分子間凝集力が極めて強いため340°Cという高融点であり、かつ融点において分解するために、熔融紡糸は不可能で、溶剤紡糸によらなければ繊維を製造することはできない。以下、筆者らの研究結果について述べる。

3ナイロンの溶媒として、或種の無機塩の水溶液またはアルコール溶液が見出され、溶解性効果のある無機塩のカチオンとして Li^+ ・ Ca^{2+} ・ Zn^{2+} ・ Sn^{4+} ・ Fe^{3+} 、アニオンとして Cl^- ・ Br^- ・ SCN^- ・ XO_4^- の組合わせが示されている。また、有機の強酸あるいは電子吸引力官能基とプロトン放出基をそなえたものにも良溶媒が見出され、ことにフェノール誘導体にこの効果は顕著である。さらに、混合溶媒としてフェノールと水の混合物をはじめ、抱水

クロラル水溶液等にも優れた溶解性が見出されている。

3ナイロンの溶解性について、モデル物質としてNメチルアセトアミドを使用してIR的に検討してみると、いずれも溶媒の、溶質アミド基 >C=O に対するプロトンドナーが溶解性に寄与しており、IR的にプロトンドナー作用の強いもの程強い溶解性を示している。

一方、通常エレクトロンドナーの溶解機構を有するジメチルフォルムアミド・ヘキサメチルフォスホアミド・ジメチルスルホキサイド等は沸点においても溶解性を示さなかった。

3.2 湿式紡糸¹⁹⁾

3ナイロン湿式成形において、繊維形成能・フィルム形成能を有する溶媒・凝固剤について検討を行ない、紡糸溶媒となり得るすべての溶媒中で、良好な繊維形成能を有する溶媒はギ酸のみであること、また凝固剤としては、第1図に示す如く炭素数3以上のアルコール・エ

第3図 延伸性におよぼす未延伸糸中のギ酸量の影響

第2表 凝固剤の影響

凝固剤	断面形	凝固力	最高ドラフト率	溶解度パラメータ
酢酸メチル		0.57	3.8	9.6
酢酸エチル		0.73	3.8	9.1
酢酸イソプロピル		1.16	3.0	8.4
酢酸ブチル		1.28	3.0	8.5
ジオキサン		0.83	3.3	9.9
ジイソプロピルエーテル		1.79	2.6	—
イソプロパノール		0.65	—	11.5
ブタノール		0.50	—	11.4

第4図 3 ナイロン延伸繊維のX線回折図

ステル・エーテル等であることを明らかにした。この繊維形成能を有する凝固剤は、酸にに対しては塩基として、重合体に対しても等電性または塩基として作用している。第2図に、繊維形成の脱溶媒について示す。これらのことから、脱溶媒だけに基づく機構が3ナイロン湿式成形に必然的であると言える。繊維断面形・ドラフト性等におよぼす、凝固剤の凝固力の影響について第2表に示す。凝固力の弱い凝固剤程、可紡性が大きく、繊維断面も菊の花形から亜鉛形へと転換していく。

次に、延伸法について検討したところ、アミド基に親和性を示す湿熱媒体中の延伸は不可能で、乾熱媒体中においてのみ可能であることが明らかにされた。さらに、乾熱延伸性に対して、凝固糸中の酸含量は第3図に示す如く負の作用であった。

このようにして得られた3ナイロン繊維は、X線的にも良好な配向を示し、強度 $2\sim 3\text{ g/d}$ ・伸度 $10\sim 20\%$ ・湿強度比 $70\sim 80\%$ ・弾性率 $800\sim 1200\text{ kg/mm}^2$ と、極めて絹に近い機械的性質を示している。

3.3 乾式紡糸¹⁹⁾

酸を溶媒とする3ナイロン乾式紡糸の可能性について筆者らは、還元粘度 0.9 および 1.8 の二種類の重合体で紡糸を行なった。還元粘度 1.8 の重合体のみ良好な可紡性を示し、乾式紡糸の繊維形成能においては、紡糸原液の曳糸性が重要である。

4. 3 ナイロンの構造と物性

4.1 3 ナイロンの構造²⁰⁾

3 ナイロンは、水素結合形成の分子鎖が平行・逆平行にかかわらず、水素結合が完全に形成される奇数ナイロンの最も基本的なものである。このことから、構造について検討するのは極めて興味深い。

奇数ナイロンでは、7ナイロン・9ナイロン・11ナイロン等の結晶構造が報告されており、いずれの構造も三斜晶型もしくは γ 型構造である^{22,23,24)}。

ここでは、3ナイロン延伸繊維の結晶構造について述べる。延伸繊維のX線回折図(第4図)により、3ナイロン延伸繊維の結晶構造を定めたが、延伸繊維の構造は

ほぼ6ナイロン、4ナイロンの α 型結晶と類似していることが明らかにされ、単位胞は単斜格子と決定された。 $a=9.33\text{ \AA}$ ・ $b=4.73\text{ \AA}$ (繊維周期)・ $c=8.73\text{ \AA}$ ・ $\beta=60^\circ$ また、単位格子中に4個の化学単位が含まれているとして計算した密度は 1.39 g/cm^3 であり、実測密度の 1.33 g/cm^3 とほぼ一致し、空間群は $P2$ となる。3ナイロンの分子鎖は、分子鎖が伸長された平面ジグザグを取っているとして計算されたり返し単位長 ($4.83\text{ \AA}$) と、実測繊維周期が一致する。このことは、赤外吸収スペクトルのアミドV・アミドVIの位置が 690 cm^{-1} ・ 580 cm^{-1} にあることから支持される²¹⁾。分子鎖は、 a 軸に沿って互いに逆平行配置して水素結界面を形成しており、第二の面は c 軸に沿って交互に $3/4b$ 軸ずれてファン・デル・ワールス力によって保持されている。このような分子配置における、計算強度と実測強度は良い一致を示した。この結晶構造の、 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 距離は $2.88\text{ \AA}$ 、シート間距離は $3.78\text{ \AA}$ であり、それぞれ水素結合距離、ファン・デル・ワールス距離として妥当であろう。

他のポリアミドにも種々の結晶変態が存在するが、3ナイロンについても、延伸繊維に見られる構造の他に、未延伸糸、高温急冷試料・無機塩添加重合試料等にそれぞれ別の結晶型が見出されている²⁰⁾。しかしながら、 γ 型構造は見出されず、この事実はメチレン基の短いポリアミドには γ 型構造が存在しない見解を支持する。

4.2 3 ナイロン繊維の物性および染色性

3 ナイロンは、極めてアミド基密度が高い為、高転移点であると想定されるが、第5図の粘弾性曲線で示すように $\tan\delta$ の最大吸収温度は 175°C に認められる。このピークは、その大きさ・その領域 E' の低下の大きさおよび試料の結晶性を考慮すると、非晶領域の分子間水素

第5図 3 ナイロン繊維の粘弾性曲線

第3表 3 ナイロン繊維の物性

物 性	3 ナイロン	絹	β - β DMN 3*	6 ナイロン
融 点 $^{\circ}\text{C}$	340	—	296	215
密 度 g/cc	1.33	1.37	1.11	1.14
強 度 g/den	2~3	3.3~5.5	2~3	4.1~5.8
伸 度 $\%$	10~20	13~25	30~55	26~40
弾性率 kg/mm^2	800~1,200	650~1,200	—	80~250
吸湿率 $\%^{**}$	7	9	4.5	4~4.5

* β - β dimethyl nylon 3** RH 65%, 20 $^{\circ}\text{C}$

結合の切断に基づくものとされる。これは、他の脂肪族ポリアミド²⁵⁾では $\tan \delta$ の最大吸収温度が50~110 $^{\circ}\text{C}$ にあるのに比べて、極めて高温側にあり主鎖のアミド基密度が高いため、水素結合の切断が起こり難いためである。

次に、3 ナイロンの染色性について種々の染色剤で検討した結果、3 ナイロン繊維は含金属酸性染料を使用した場合に極めて良好な染色性・耐堅牢性があった。

第3表に、3 ナイロンの種々の物性値を示すが、転移点が極めて高温であること・弾性率・吸湿性ともに他の合成繊維に比して、絹に近い物性値である。Hoechst 社で開発された、 β - β ジメチル3 ナイロン¹¹⁾についても比較のためにのせる。

5. 結 語

本稿では、3 ナイロンをアクリルアミドの水素転位重合により製造する際の問題点、湿式紡糸・乾式紡糸における繊維形成について述べた。

また、3 ナイロン繊維は高転移点・高弾性率であり、吸湿性にも富むところから、従来の合成繊維に比べて極めて絹に近い特性をもつ繊維であることが明らかにされた。

さらに、今までポリアミド系列の中で明らかにされていない3 ナイロンの構造と物性について示した。

3 ナイロンは、原料面において、将来益々安価になっていくアクリロニトリルを用い、機能的な面において、従来の合成繊維に見られない特徴をそなえているところから、将来有望な新合成繊維として期待される。

付記 本稿は昭和42年12月4日、第七回化繊改質基礎科学研究委員会における講演内容を要約し、記述したものである。

文 献

- 1) D. S. Breslow, G. E. Hulse, S. Matlack; J. Am.

Chem. Soc., 79, 3760 (1957)

- 2) N. Ogata; Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 906 (1960)
- 3) N. Ogata; Makromol. Chem., 40, 55 (1960)
- 4) 武田順一; 大阪大学理学部修工論文 (1960)
- 5) 岡村誠三、大石良季、東村敏延、妹尾忠雄; 高化 19, 323 (1962)
- 6) H. Tani, N. Oguni, T. Araki; Makromol. Chem., 76, 82 (1964)
- 7) 中山博之、東村敏延、岡村誠三; 高化, 23, 433 (1966)
- 8) R. Grab, G. Lohaus, K. Körner, E. Schmidt, R. Beotinen; Angew. Chem., 74, 523 (1962)
- 9) Badische Aniline U. Soda Fabrik; USP 3126, 353
- 10) T. Kagiya, S. Narisawa, K. Manabe and K. Fukui; T. Polymer Sci., B 3, 1617 (1965)
- 11) 野口順蔵他; 日化, 75, 457 (1955)
- 12) 山下 武; 私信
- 13) T. Higashimura, H. Kato, K. Suzuoki, S. Okamura; Makromol. Chem., 90, 243 (1966)
- 14) T. Kodaira, H. Miyake, K. Hayashi, S. Okamura; Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1788 (1965)
- 15) H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6404 (1958)
岩倉義男, 秋山雅安, 芳賀一雄; 日化第 18 年会 3S13, 97I (1965)
- 16) 正本順三, 山口惟孝, 小林秀彦; 化学関連学協会連合大会, 2F05 (1967)
- 17) 正本順三, 大泉千尋, 小林秀彦; 化学関連学協会連合大会, 2F06 (1967)
- 18) 正本順三, 笹栗駿一郎, 大泉千尋, 小林秀彦; 繊維学会秋期大会 (1967)
- 19) 正本順三, 笹栗駿一郎, 大泉千尋, 小林秋彦; 繊維学会秋期大会 (1967)
正本順三, 大泉千尋, 山口惟孝, 小林秀彦; 日化第 21 年会, 15118, 15119, 15208 (1968)
- 20) J. Masamoto, et al Reports on Progress in Polymer Physics in bayashi, XI, 131 (1968)
正本順三他, 第17回高分子学会, 25B03 (1968)
- 21) T. Matsubara, Y. Itoh, M. Shinomiya; J. Polymer Sci., B, 4, 47 (1966)
- 22) W. P. Slichter; J. Polymer Sci, 36, 295 (1959)
- 23) K. Little; Brit. J. Appl. Phys., 10, 255 (1959)
- 24) 佐々木忠博, 小川正夫, 鈴木理夫; 第 14 回高分子討論会 IBO 7 (1965)
- 25) T. Kawaguchi J. Appl Polymer Sci., 2, 56 (1957)