

新しい合成繊維

祖父江 寛

緒言

1938 年米国デュボン社の副社長が「クモの巣より細く、鋼鉄よりも強い合成繊維ナイロンが石炭と水と空気とから作られた」と発表し世界を驚かしてより約 20 年間新合成繊維は次々と続出した。同年米国のビニヨン、サラン、ドイツの PC 繊維の発表があり、翌 39 年には日本でビニロンの前身たる合成 1 号、カネビヤンの発表があり、1940 年には日本のアミラン、ドイツのパーロン T、パーロン L (ポリアミド系) パーロン U (ポリウレタン系) 米国ベロンの発表があった。1941 年デュボン社は大工場 (年産 800 万ポンド) を建設し、41 年に 1,300 万ポンドの生産、42 年に 2,600 万ポンド、43 年 3,900 万ポンド、44 年 4,900 万ポンド、45 年 5,200 万ポンド、46 年 5,600 万ポンド、47 年 5,000 万ポンド、48 年 7,400 万ポンドと戦中にも順調な発展を遂げた。しかるに他の合成繊維はこんな発展はできなかった。米 CCC 社ビスコース社のビニヨンは品質改良の研究が続けられ 1943 年には特殊可塑剤をいれ伸度大で弾性あるビニヨン E を発表した。これも工業的に発展しなかった。さらに品質改良の研究の結果、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合物を原料としたのを改め塩化ビニルとアクリロニトリルとの共重合物にして 1948 年ビニヨン N とし日産 500 ポンドの工場を作り、その後商品名 Dynel として市場に出された。一方デュボン社は 1940 年頃からポリアクリロニトリルを繊維にする研究を進めファイバー A と仮称したが、1948 年に工業化を発表 Orlon と名付けた。オーロンは染色性以外はナイロンに優るとも劣らない優秀な繊維として注目をひいた。かくてアクリロニトリル系繊維が新しい合成繊維として登場した。かくて最近 Acrilan Creslan (エックスラン) があらわれた。

ナイロンの発明者カローザス博士はポリアミド発明前 1932 年に脂肪属のジカルボン酸とポリメチレングリコールとのポリ縮合によってスーパーポリエステルを作り、繊維にする発表をしているが性質が劣るために捨てて顧みられなかった。英国のキャリコ染染協会研究所のウィンフィールドにより芳香族二塩基性酸テレフタ

ール酸とエチレングリコールのポリ縮合物を繊維にする研究が行われ、1947 年 ICI 社にうけつがれてその工業化が発表された。かくてその繊維の性質の優秀性が判明すると非常な注目を集め、米国デュボン社もその特許料を支払って工業化にのり出し商品名デクロン (Dacron) として売出すようになった。

わが国においてもナイロン、ビニロンの工業化の成功と共に今後の新合成繊維としてポリエステル合成繊維と、ポリアクリロニトリル系合成繊維の企業化が続々行われて注目をひいている。ここで新しい合成繊維としてこの二者について解説することとする。

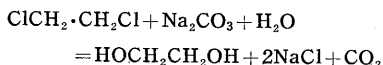
ポリエステル合成繊維

米国 Du Pont 社の Dacron, 英国 Imperial Chemical Industries 社の Terylene, わが国帝国人絹, 東洋レーヨン両社により技術導入して製造開始予定のテトロン Teton, フランスの Tergal, イタリアの Terital, 西独の Trevira Diolen, 東独の Lanon, オランダの Terlenka などすべてポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル繊維である。

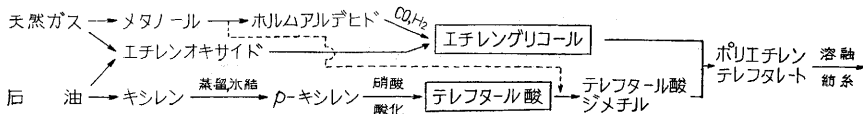
その製造工程の概略を図示すると下のごとくである。

この製造工程やエチレングリコールとテレフタル酸との製造は化学工場で行われ、エチレングリコールとテレフタル酸とからポリエチレンテレフタレートを作り、これを溶融紡糸してテリレンやデクロンにするのは合成繊維工場で行われている。

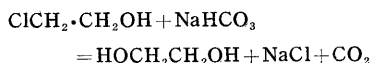
エチレングリコールは融点 -15.6°C 、沸点 197.4°C の液体で、水・アルコールによく溶け、60%水溶液は 40°C で凍結するため不凍剤としても用いられる。この製法としてはエチレンを塩素化し、ジクロルエタンとしこれにアルカリを加え加圧下に加水分解し



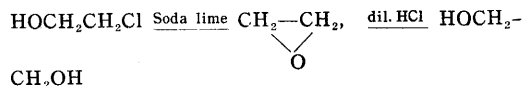
によって作る方法があるが、さらにこの改良法として 5~7%の次亜塩素酸ナトリウム液を冷却しながら塩素を通じ、さらにエチレンを細い泡として通しエチレンクロ



ロヒドリンとし、この 20% 液を 70~80°C に加熱し重曹で処理すると、下のようにしてエチレングリコールが得られる。



またエチレンクロロヒドリンをソーダ石灰処理し酸化エチレンとし、これを稀塩酸によりグリコールにする方法もある。



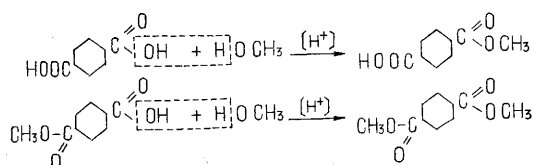
テレフタル酸は *p*-フタル酸ともいわれ、約 300°C で昇華する白色の結晶で、冷水には水 100g 中にわずか 0.001g しか溶けないしエーテルにも溶けない。アルコールには加熱してわずかに溶ける。ベンゼン核のパラの位置に対称的に COOH がついた化合物で *o*-フタル酸や *m*-フタル酸が熱水に比較的良好とけるのと大いに異なる。一

般にキシレンを酸化して作られるがその原料キシレンの沸点融点は次のごとくである。

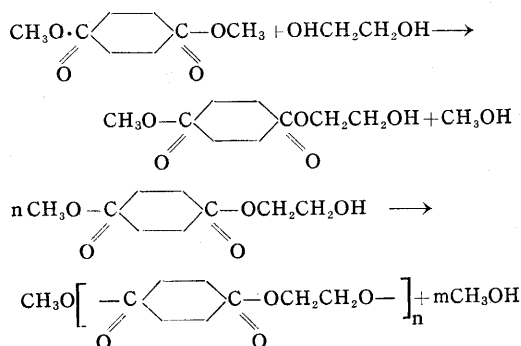
	<i>o</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene
沸点	144°C	139.3°C	138.5°C
融点	-25°C	-47.4°C	13.2°C

それ故三者の混合物から *p*-キシレンを分けるには蒸溜によって *o*-キシレンを除いた後冷却して *p*-キシレンのみを結晶として取出す方法がとられる。また石油のキシレン溜分を酸化し、*o*-, *m*-, *p*-フタル酸混合物としてから分離する方法もある。最近ナフタリンの酸化によって安価に出来る無水フタル酸を *o*-フタル酸カリとし、不活性ガスの下に 350~500°C に加熱し *p*-フタル酸に転位せしめる“ヘンケル特許”が注目され、これが工業化されんとしている。

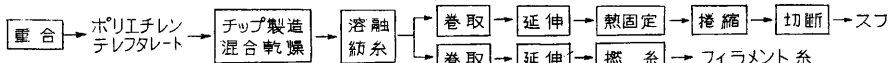
テレフタル酸をメタノールと酸の存在の下に加熱すると、下式のごとくにしてテレフタル酸ジメチルを得る。



テレフタル酸ジメチル DMT は重合用として高純度が要求されるので十分に精製される。かく精製 DMT と純エチレングリコールを常圧で加熱し、エステル交換反応を行わせ生成するメタノールを留出し、次いでこれを真空下に高温に加熱し、生成するメタノールを除去し続けるとポリ縮合が進み、ポリエチレンテレフタレートが得られる。



このポリエチレンテレフタレートを溶融状態で取り出し急冷した後、短く切ってチップとする。副生メタノールと余剰エチレングリコールは回収精製して循環使用する。重合後の工程はフィラメント系とスフとによって次のごとくなる。



重合工程より送られたチップは乾燥機内で乾燥し、製品の均一性を保たせるため混合し送入装置で溶融紡糸機に送られる。溶融紡糸機はナイロンと類似の装置で 250°C 以上で溶融し、口金を通じて紡糸され、冷却固化した糸に帯電防止剤油剤等が添加され、巻き取られる。この原糸をさらに延伸機にて約 80°C で 4~5 倍に延伸しフィラメント系を得る。ポリエステル繊維は二次転位点がナイロンより高いため 80°C くらいまで熱を加える必要がある。なお重合法の日本特許としては特許第 190773(特公昭 26-4547) 第 203045(特公昭 28-4640), 人造纖維製造法特許第 213515(特公昭 25-5370) をはじめ登録されたもの 14 件、公告中のもの 8 件、未公告のもの 54 件が CPA および ICI によりとられている。

テリレンやデクロンの性能はきわめて優秀で強度はオーロンをしのぎナイロンに近いといわれ、Textile World 1955 年 1 月号によればデクロンの乾強度は 3.6~4.0 g/d 湿強度は 3.6~4.0 g/d とされ、耐摩擦強度は British Rayon & Silk J. 1955 年 3 月号によると、ナイロンの 8800~3890 につきテリレンは 1980~1870 でビスコースの 880~30 やオーロンの 135~139 より大きい。皺回復力は極めて優れており、湿潤時は羊毛に優り、ナイロン、オーロンより優るといわれる。風合は混紡して極めてよい。欠点としては染色性とビリングである。疎水性で、折目保持寸法安定性大で耐熱性に優れ 150°C に 100 時間放置しても強度低下 30% 以内である。耐薬品性、耐光性、耐候性共に極めて優れ、耐朽性、電気絶縁性も良好である。繊維性能比較表はアクリロニトリル系繊維の後に記すことにして、ポリエステル繊維の性能のみを記せば次のごとくである。

	フィラメント系		ステープル ファイバー
	普通	強力	
比 重	1.38	1.38	1.38
乾 強 度 g/d	4.6~5.0	6.0~6.2	3.6~4.0
乾 強 度 比 %	100	100	100
乾 伸 度 %	19~23	11~13	36~42
乾 湿 伸 度 比 %	100	100	100
結 節 強 度 (乾) g/d	3.8~4.2		3.6~4.0
弾 性 ヤング率 kg/mm ²	1000~3000	1000~3000	400~700
弾 性 回 復	2%で97% 8%で80%	2%で100%	8%で90% 2%で93%
耐 熱 性	249°C以上で溶融 150°C 168時間 で強度 15~30%減		
沸 騰 水 収 縮 1hr	6%		4%
吸 湿 性	0.4%(65%RH) 0.5%(95%RH)		
耐 日 光 性	強力低下も着色もなし		

世界におけるポリエステル繊維製造概況は、米国 Du Pont 社は英 C P A より 1946 年特許権取得し、1953 年工業生産を開始し約 1,000 万ポンドを生産、1954 年 2,300 万ポンド、1955 年 2,700 万ポンドを生産しており、英国 I C I 社は Calico printer Ass. の特許を 1947 年に取得

(米国を除く全世界)し、1954 年 200 万ポンドを、1955 年 600 万ポンドを生産した。カナダの C I L 社は 1953 年英国 I C I より実施権を取得し、1955 年より生産開始し 1955 年 200 万ポンドを生産し、イタリアのモンテカチニ Montecatini-Rhodiatocce 社は 1953 年実施権を得て、1955 年生産開始し 10 万ポンドを生産した。なお 1953 年実施権を得たフランスの Rhodiaceta, ドイツの Glanzstoff 社 Höchst 社、1954 年実施権を得たオランダの A K U 社がそれぞれ少量ながら生産開始し、本年実施権を得た日本の東洋レーヨン・帝国人絹は昭和 33 年下期より生産開始し 34 年には 1,353 万ポンドと 990 万ポンドを生産する予定であるといわれている。

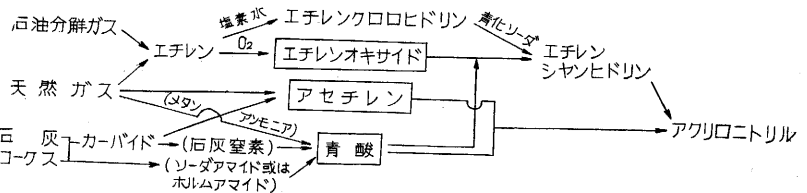
アクリロニトリル系合成繊維

米国 Du Pont 社の Orlon は純ポリアクリロニトリルの繊維であるがその他、米 Chemstrand 社の Acrilan, Carbide & Carbon 社の Dynel, American Cyanamid 社の Creslan, Eastman Chem. 社の Verel, BF Goodrich chem. 社の Darlan, Dow chem. 社の Zefran, 英 Courtaulds 社の Courtelles, Chemstrand 社の Acrilan, 西独 Farbenfab. Bayer 社の Dralon Pan, Sud-deutschzellwolle 社の Dolan, Phrix 社の Redon, 仏 Soc. Rhodiaceta 社の Crylor, 蘭 Kunstzijdespinnerij 社の Nymcrylon, ベルギー Fabelta 社の Acrybel 等いずれもアクリロニトリル系繊維である。わが国では鐘化カネカロン社が Kanekalon の生産を開始しており、住友

化学東洋紡の子会社日本エクラン社は米国 Cyanamid 社より技術導入により Exlan を製造せんとし、日本ゼオンは米 Goodrich Chem. から技術導入して Darlan を製造せんとし、三菱レイヨンと米ケムストランドと技術提携して、新光アクリル社を設立しアクリランを製造せんとしている。なお帝国人絹とその子会社久留島化学でアクリロニトリルを生産しており、帝人、邦レ等もアクリロニトリル系合成繊維生産の計画があるといわれている。

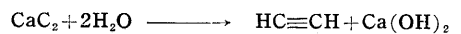
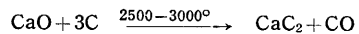
アクリロニトリルの製造工程概略図を Bunn(Ind Eng Chem. 44 2128 (1952))により示すと次のごとくである。

アクリロニトリルを工業的に作る方法としては、青酸とエチレンオキサイドからエチレンシヤンヒドリンとし、脱水してアクリロニトリルにするのと、アセチレンと青酸とをニューランド触媒を用い直接アクリロニトリル

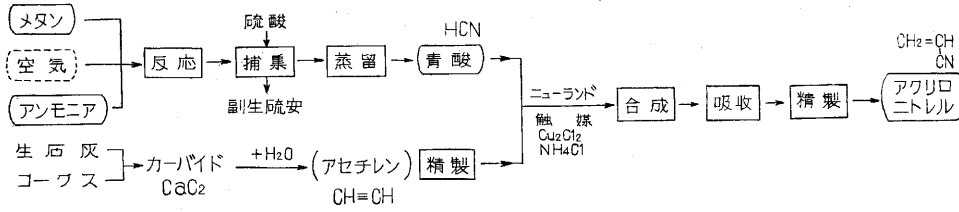


ルにする直接法とがあり、小規模にはエチレンクロロヒドリンに青化ソーダを作用させシヤンヒドリンにし脱水する方法も行われる。米 Monsanto 社はメタンの部分燃焼によるアセチレンを用いる直接法といわれ、Union Carbide Carbon 社はエチレンオキサイド法といわれる。Amer. Cyanamid 社は以前エチレンオキサイド法であったが最近アセチレン直接法の工場を新設した。青酸の合成は石灰窒素法は Amer. Cyanamid 社でソーダアマイド、ホルムアマイド法は Du Pont 社でメタンとアンモニアの反応による方法は Carbide & Carbon, Rohm & Haas, Du Pont, Monsanto, Koppers で採用されている。

アセチレンはカーバイド法と天然ガスまたは石油ガスの分解法との両方法で作られる。カーバイド法は生石灰とコークスまたは無煙炭とを電気炉中で高熱してカルシウムカーバイドとし、これに水を作用させてアセチレンを発生せしめる方法である。



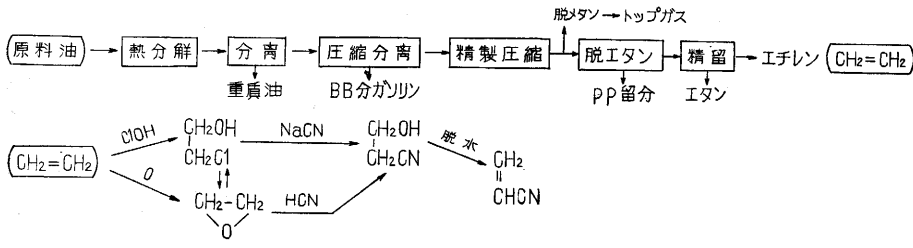
発生アセチレンは不純物として硫黄や燐の化合物を含むから塩素水と希アルカリで洗って精製する。天然ガスや石油ガスの炭化水素の熱分解法は 1925 年 Wulff 法が発見され高温短時間の接触で有利にアセチレンになることが判り、かつ濃縮法も発見され発達したもので現在 Wulff 法のほかに Sachsse 法(酸素による部分燃焼法) air oxidation process (空気酸化法) Schoch 法(放



電利用法) などがある。これらはアセチレンが稀薄なガスとして得られるので、分離の工学の発達の結果利用の途がひらけたのである。

今メタンとアンモニアから青酸を製造し、カーバイド法によるアセチレンと直接合成によりアクリロニトリルとする方法の工程図を示せば次のごとくである。

また石油ガスエチレンを原料としてアクリロニトリルを作る方法を示せば次のごとくである。



前者の直接法では塩化第一銅と NH_4Cl を塩酸にとかした溶液を触媒とし 80°C と PH 3.5 以下に保ちつつ 10 モルの $\text{CH}\equiv\text{CH}$ と 1 モルの HCN を吹込み、排出ガスを冷却水洗し、生成物を蒸溜し 80~83% のアクリロニトリルを得る。未反応のアセチレンらは循環使用する。

後者のエチレンを出発原料とする方法は、まず粗エチレンを精溜し、これを塩素水と 50°C で作用させ約 5% のエチレンクロロヒドリン液を得、未反応エチレンは循環使用する。エチレンクロロヒドリン 5% 液は蒸溜で 40% まで濃縮し、ドロマイトと二塩化エチレンを加え蒸溜して脱水し純クロロヒドリンとするか、または希クロロヒドリンを石灰と反応させ酸化エチレンとし、酸化エチレンと HCl ガスの等モル混合ガスをエチレンクロロヒドリン液中に 30°C で吹き込み純クロロヒドリンとする。またシャンヒドリンにするに二方法があり、一は純クロロヒドリンに青化ソーダを作用させシャンヒドリンを作る方法で、他は酸化エチレンと HCN ガスとをシャンヒドリンを溶剤とし 35% NaOH 1 部とジエチルアミン 4 部とを触媒とする液中で反応させてシャンヒドリンを作る。これでもなお水を含んでいるから、ポーキサイトを用

82°C , b.p. $78\sim 79^\circ\text{C}$ の液で、比重 $d_{40}^{20}=0.8104$, 屈折率 $n_D^{20}=1.3950$ であり、非常に重合し易く散光の下で室温で放置しても重合する。単量体を塊重合させると発熱大で爆発的に重合するから放熱に考慮をはらう必要がある。

オーロン (Orlon) : — Du Pont の特許によるとアクリロニトリルの重合には触媒として過酸化物と共に還元性物質の亜硫酸ソーダを併用しレドックス乳化重合が用いられるようである。なお重合度調節剤として微量のメルカプタン、アルデヒドを加え、 PH 2~5 で $20\sim 50^\circ\text{C}$ と重合させて分子量 14,000~224,000 の

ポリアクリロニトリルが得られる。ポリアクリロニトリルは溶融せず適当な溶剤も発見されなかったので繊維にすることができなかつたが、Du Pont 社研究陣が溶剤を発見して合成繊維オーロンが生まれた。ポリアクリロニトリルは多数の極性の強い $\text{C}\equiv\text{N}$ 基を含み分子間凝集力が強く、結晶化性大で軟化性ほとんどなく一般溶剤にとけない。濃硫酸には多少加水分解してとける。発見された有機溶剤はジメチルホルムアミドなどアמיד型とカーボネート、ホスフェート型などがある。

今、溶剤を例示すると下表のごとくである。オーロンの紡糸は乾式紡糸だといわれているが、乾式法湿式法ともに特許がある。乾式紡糸の一例を示すと、分子量約 60,000 のポリアクリロニトリルを 0°C でジメチルホルムアミドにとかし約 25% 溶液とし 60°C で脱泡した後口金の 0.25mm 径の孔から紡糸房の加熱空气中に押し出し 105°C で 8 倍に延伸する。乾式紡糸の紡糸房

Amide 型溶剤

Dimethylformamide

NN Dimethylacetamide

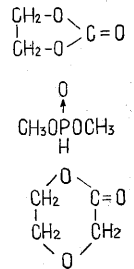
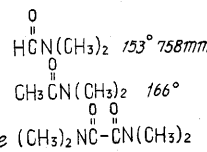
NNN'N' Tetramethyloxamide

他型の溶剤

Ethylene Carbonate

Dimethyl Phosphate

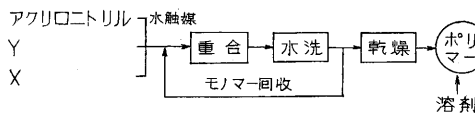
Dioxanone



の壁温は 400°C で導入空気は 100°C 放出空気は 200°C であり、紡出したままの繊維は強度 0.62g/d 伸度 12.7% であるが、さらに延伸することにより強度 4g/d (普通は 2.55g/d) 伸度 20% にすることができる。

湿式紡糸では分子量 40,080~25,000 のポリアクリロニトリルの 10~30% ジメチルホルムアミド溶液またはホルミルホルリン溶液を細孔よりグリセリン・グリコールの凝固浴中に押し出し緊張紡糸し、強度 3~7g/d の繊維を得る。性質は後に表示する。

アクリラン (Acrlan) : — 米ケムストランド社は最初アクリロニトリルと酢酸ビニルの共重合物を鹼化して染色性の改良をはかったが、後にビニルピリジン系窒素化合物等を共重させアクリロニトリル系繊維を **Acrlan** として市販した。その工程は次のごとくである。



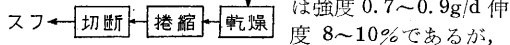
重合は特許203697等により均一な共重合物を得るごとく行われ、ポリマーの溶剤は NN' ジメチルアセトアミドなど用いられる。アクリロ系中オーロンによく似ており羊毛より軽い嵩高い繊維で風合によく、しかも染色性がよい。耐熱性もオーロンに近く 200°C まで収縮率 0 である。単繊維強度は 3.0~2.75g/d, 伸度 16%, 比重 1.135, 吸湿率は 1.7% (58% RH 70°F), 257°F 32 日間空气中に放置しても強度の変化はなく、紫外線に強い。

クレスラン (Creslan) エクスラン (Exlan) : — American Cyanamide 社が 1952 年 X51 の仮称で発表したアクリロ系合成繊維でアクリロニトリルを主とするポリマーを特許の方法によって冷却槽で湿式紡糸して作られる。オーロンの染色性改良の 1 品種と考えられる。耐熱性はオーロン、アクリランとダイネルの中間にあり 200°C で黄変し 265°C で黒変するし、200°C 辺から収縮し初め 250°C では 25% 収縮する。乾強度 2.8~3.5g/d, 湿強度 2.7~3.4g/d, 伸度 29~31% である。

ダイネル (Dynel) カネカロンk : — ダイネル カネカロンはアクリロニトリルと塩化ビニルの共重合物でアクリロビニル繊維ともいわれる。塩化ビニル 60~56%, アクリロニトリル 40~44% の成分割合の共重合ポリマーをアセトンにとかし、汙過脱泡して細孔から押し出し湿式紡糸する。アクリロニトリルと塩化ビニルの共重合にてアクリロニトリルの重合消費が早いから常にアクリロニトリルを添加し、一定割合に保つと均一な共重合物が得られる。アクリロニトリルが 20~55% 含まれているものはアセトンに可溶である。この共重合物をアセトンにとかし 20% 溶液とし水中に押し出して湿式紡糸する。20% 溶液を 85~120°C の紡糸房中に乾式紡糸することもできる。こうして得た長繊維を乾燥後、延伸、切断、巻縮、熱安定化をし、開綿スフ **Dynel** とする。延伸と安定化処理により強伸度や収縮温度が著しく

変化することが判っている。

紡糸したのみのものは強度 0.7~0.9g/d 伸度 8~10% であるが、



延伸すれば強度 4.2~4.5g/d 伸度 8.5~9.5% となるが 65°C で収縮する。熱処理し熱固定し収縮温度を 120°C にすると、3.7~4g/d の強度と 21~24% の伸度になる。さらに高温で熱固定すれば収縮温度を 130°C まであげられるが強度は 3.0~3.8g/d となり伸度 25~28% となる。ダイネルの標準強度は 3.0g/d 伸度 36% で 2% 引張った時の弾性回復は 97%, 比重は 1.31, 78°F 60% RH での吸湿は 0.3~0.4% である。

なお将来有望なものとしてポリビニリデンシャナイド繊維、東洋高圧のポリ尿素系合成繊維、ポリアジン繊維、米のピロリドン開環によるポリアミド繊維、英 I C I のアミノトリアゾール繊維がある。ポリアミノトリアゾール繊維については J. W. Fisher (J. Appl. Chem. 4 212 (1954)) のかなり詳しい発表がある。

今、日本のピネロン、ナイロンと比較してポリエステル繊維とアクリロ系繊維の性質を示せば次のごとくである。

1) Ind. Chem. 46 390 (1954)

	ビニロン	6ナイロン	(Dynel) カネカロン	Orlon	Creslan (エクスラン)	Acrlan	Dacron (テリレン) (テトロン)
比重	1.26	1.14	1.31	1.14~1.17	1.17	1.135	1.38
水分率 %	5.0	4.5	0.6~0.7	1.5	1.5	1.7	0.4
吸水度 %	12.	8~8.5	1	2.5		17% 遠心分離	0.5
強度 g/d	乾	4.2~7.0	5~8.3	2.8~3.6	1.9~2.3	2.8~3.5	4.6~6.2
	湿	3.2~5.8	4.5~7.1	2.8~3.6	1.8~2.2	2.7~3.4	4.6~6.2
乾湿強比 %	76~85	86~90	95~100	95~96	97	100	100
伸度 %	乾	14~26	16~29	27~33	20~25	29~31	19~23
	湿	15~30	19~34	27~33	20~25	29~31	19~23
伸張弾性 % (-%引張った時の)	65~75 (5%)	100 (8%)	95.3 (2%)	77 (2%)	92 (2%)	80 (2%)	97 (2)
ヤング率 kg/mm ²	250~1100	310~610	200~400	400~500			620~1490
耐熱性	軟化点	220~225°C	180°C	235°C	(565°F で粘る)	(455°F で粘る)	—
	溶融点	—	215°C	(250°F で収縮初め)	(455°F で粘る)	(200°C で黄変)	(457°F 32日 強度不変)
酸の影響	濃塩酸 濃硫酸	次亜塩素酸 濃硫酸	殆どなし	なし	濃酸でも僅少	殆どなし	濃硫酸のみ一部分分解
アルカリの影響	なし	実質的になし	濃液の外なし	濃アルカリの外なし	弱アルカリに抵抗 強アルカリ黄変	弱アルカリには抵抗	熱強アルカリで分解
染色性	セリトン, クローム	セリトン, 酸性, クローム	セリトン, 塩基, 酸性	セリトン, 塩基	セリトン, 酸性, 直接, クローム	セリトン, 塩基, 酸性, クローム, パット	セリトン, キャリヤー

(1957.8.6)